

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Jonas Mart Linge

**Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsinikalustele sadestatud Ag
nanoosakestel**

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad:
dots Kaido Tammeveski
Heiki Erikson, PhD

Tartu 2019

Infoleht

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsinikalustele sadestatud Ag nanoosakestel

Selles magistritöös uuriti hõbekatalüsaatorite pinna morfoloogiat ja elektrokatalüütilist aktiivsust kolmel erineval süsinikalusmaterjalil. Hõbeda nanoosakesed sünteesiti kasutades kolme erinevat redutseerijat. Katalüsaatorite pinna morfoloogia ja koostise uurimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi, skaneerivat läbistuselektronmikroskoopi koos energiadiispersiivse röntgenkiirguse spektromeetriga, röntgenfotoelektronspektroskoopi ja termogravimeetrilist analüüsi. Pöörleva ketaselektroodi meetodit kasutades teostati elektrokeemilised uuringud, mille tulemusi analüüsiti Koutecky-Levichi võrrandi abil. Saadud tulemuste põhjal järeldati, et kõik kolm uuritud katalüsaatormaterjali sobivad katoodi katalüsaatoriteks anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.

Märksõnad: elektrokatalüüs, hapniku elektrokeemiline redutseerumine, hõbeda nanoosakesed.

CERCS: P401 Elektrokeemia

Oxygen electroreduction on silver nanoparticles deposited onto carbon supports

In this work silver nanoparticles were chemically synthesised and deposited onto three different carbon substrates using three different reducing agents. Surface morphology and composition of Ag-based catalysts was studied using scanning electron microscopy, scanning transmission electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray spectrometer, X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetric analysis. To carry out electrochemical measurements the rotating disc electrode method was used. Results were analysed using the Koutecky-Levich equation. This study shows that all of the prepared silver based catalysts are active enough to be used as cathode catalysts in anion exchange membrane fuel cells.

Keywords: electrocatalysis, oxygen reduction reaction, silver nanoparticles.

CERCS: P401 Electrochemistry

Sisukord

| | |
|--|----|
| Infoleht | 2 |
| Sissejuhatus | 4 |
| 1 Kirjanduse ülevaade | 5 |
| 1.1 Hapniku redutseerumisreaktsioon | 5 |
| 1.2 Hapniku redutseerumine hõbedal | 6 |
| 2 Eksperimentaalne osa | 10 |
| 2.1 Ag/NGO katalüsaatorite valmistamine..... | 10 |
| 2.2 Ag/CDC ja Ag/C katalüsaatorite valmistamine..... | 10 |
| 2.3 Ag/NGO ja Ag/CDC katalüsaatorite pinnauuringud..... | 11 |
| 2.4 Klaassüsinikelektroodide puhastamine..... | 11 |
| 2.5 Elektrokeemilised mõõtmised | 12 |
| 3 Tulemused ja arutelu | 13 |
| 3.1 Katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine | 13 |
| 3.1.1 Ag/NGO katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine | 13 |
| 3.1.2 Ag/CDC katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine..... | 15 |
| 3.2 Hapniku redutseerumise uuringud..... | 18 |
| 3.2.1 Hapniku redutseerumine Ag/NGO katalüsaatoril | 18 |
| 3.2.2 Hapniku redutseerumine Ag/CDC katalüsaatoritel..... | 24 |
| 3.3 Vesinikperoksiidi redutseerumise uuringud | 28 |
| 3.3.1 Vesinikperoksiidi redutseerumine Ag/CDC katalüsaatoritel | 28 |
| 3.4 Tsükliline voltamperomeetria hõbedal katalüsaatoritel..... | 29 |
| Kokkuvõte | 31 |
| Summary | 32 |
| Kasutatud kirjandus..... | 33 |
| Tänuavaldus | 41 |

Sissejuhatus

Tänapäeval kasutatakse peamiselt energiat, mis on toodetud fossiilsete kütuste põletamisel ja mille tagajärjel paiskub õhku suurel hulgal kasvuhoonegaase, nagu näiteks CO₂. Seetõttu on vaja juurutada alternatiivseid saastevabu energiaallikaid, mis oleksid keskkonnasõbralikumad. Üheks alternatiiviks on kütuseelemendi kasutamine, kus keemiline energia muundatakse elektrienergiaks.

Hapniku redutseerumisreaktsioon on kasutusel mitmetes energiamuundamissüsteemides ja tööstuslikes protsessides. On leitud, et kütuseelementides ja metall-õhk patareides on peamiseks limiteerivaks reaktsiooniks hapniku redutseerumisreaktsioon [1-3]. Hapniku redutseerumisreaktsiooni piisava kiirusega toimumiseks on vaja ületada kõrge ülepinge. Ülepinge vähendamiseks on vaja kasutada kõrge aktiivsusega katalüsaatormaterjale. Suurepäraste elektrokatalüütiliste omaduste ja ka mõistliku stabiilsuse tõttu hapniku redutseerumisreaktsioonil kasutatakse enamasti platinakatalüsaatorit, kuid oma vähese maakoos leiduvuse ja väga kõrge hinna tõttu püütakse rakendada odavamaid, kuid sama aktiivsuse ja stabiilsusega katalüsaatormaterjale [4, 5].

Üheks sobivaks alternatiiviks on hõbe [6], mis on maakoos enam levinud, platinast kordades odavam ja mille elektrokatalüütilised omadused hapniku redutseerumisreaktsioonil aluselises keskkonnas sarnanevad platinaga omadele. Hõbeda nanoosakeste valmistamisel on olulised ka osakeste mõõtmed ja nende ühtlane jaotumine süsinikalusmaterjali pinnal. Hõbekatalüsaatorite valmistamise lõpp-eesmärgiks on saada platinaga võrreldava elektrokatalüütilise aktiivsusega materjale, mida saaks kasutada kütuseelemendis katoodi katalüsaatoritena, mis võimaldaks langetada nende hinda ning tõsta seeläbi konkurentsivõimet energia tootmissüsteemides.

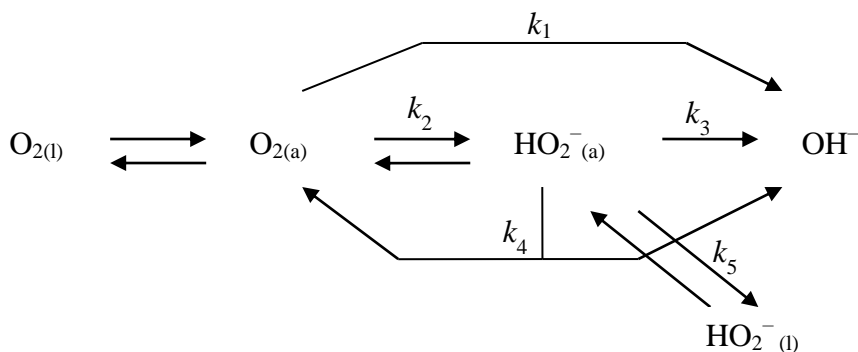
Selles magistritöös uuriti hõbekatalüsaatorite pinna morfoloogiat ja elektrokatalüütilist aktiivsust kolmel süsinikalusmaterjalil, milledeks on lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiid ja kaks karbiidset päritolu süsinikpulbrit. Hõbeda nanoosakesed sünteesiti kasutades keemilist redutseerimist ja sadestati süsinikaluspinnale. Hapniku redutseerumist uuriti katalüsaatormaterjalidel aluselises keskkonnas, kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit.

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Hapniku redutseerumisreaktsioon

Hapniku redutseerumisreaktsioon on keerulise mehhanismiga mitme-elektroniline reaktsioon, mis vajab piisava kiirusega toimumiseks kõrgeid ülepingeid. Ülepinge vähendamiseks kasutatakse hapniku redutseerumisreaktsioonil katalüsaatoritena kalleid plaatinarühma metalle [4, 5].

Üldiselt on hapniku redutseerumisreaktsioonil kaks põhilist reaktsiooniteed (skeem 1), kus ühel juhul toimub reaktsioon otsest nelja-elektronilist reaktsiooniteed pidi (kiiruskonstant k_1) ja teisel juhul kaheastmelise ($2e^- + 2e^-$) reaktsioonitee kaudu. Aluselises keskkonnas võib tekkida esimeses etapis vesinikperoksiidioon (kiiruskonstant k_2), mis võib seejärel elektrokeemiliselt redutseeruda hüdroksiidioonideks (kiiruskonstant k_3), kuid võimalik on ka vesinikperoksiidi disproportsioneerumine (lagunemine hüdroksiidiooniks ja hapnikuks) (kiiruskonstant k_4) või lihtsalt lahusesse difundeerumine (kiiruskonstant k_5) [1]. Eelistatud reaktsiooniteeks on otsene nelja-elektroniline redutseerumine, kuna tekkinud vesinikperoksiid vaheühendina vähendab kütuseelemendi efektiivsust ja võib lagundada elektrodimaterjali [3]. Kahe-elektronilist reaktsiooniteed soodustavad hüdroksiidioonid, mis on pinnale tugevalt adsorbeerunud ja vähendavad vabade aktiivtsentrite arvu, millele uued hapniku molekulid saaksid adsorbeeruda [7].



Skeem 1. Hapniku redutseerumise üldskeem. k_i tähistab kiiruskonstante. Indeksid (a) ja (l) tähistavad vastavalt adsorbeerunud ja lahuses olevaid vorme [8].

1.2 Hapniku redutseerumine hõbedal

Hõbeda baasil valmistatud katalüsaatorid on hapniku redutseerumisreaktsioonil aluselises keskkonnas näidanud häid elektrokatalüütilisi omadusi [9, 10]. Hõbedal toimub hapniku redutseerumine sarnaselt plaatinalle aluselises keskkonnas ja üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta on mõlemal neli [11] ning kuigi plaatina on näidanud hapniku redutseerumisreaktsioonil kõrgemat aktiivsust on ta hinna poolest hõbedast kordades kallim [12].

Blizanac jt leidsid, et hapniku redutseerumisreaktsioon hõbeelektroodil on struktuurist sõltuv ja aktiivsus langeb vastavalt järjestusele tahkudel $(110) > (111) \geq (100)$ ning reaktsioon toimub järjestikust 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi [13]. Samuti on tähtis ka Ag osakeste suurusefekt [7, 14-17], mis on põhjustanud vaidlusi tekitavaid tulemusi reaktsiooni aktiivsuse osas suurematel osakestel.

Arvatakse, et Ag(*hkl*) elektroodidel toimub hapniku redutseerumisreaktsioon 2+2 elektronilist reaktsiooniteed pidi [13]. Nii nanodekaheedriliste kui ka kuubikujuliste hõbeda nanoosakeste puhul on leitud, et Ag(111) tahul toimub otsene 4-elektroniline hapniku redutseerumisreaktsioon ja Ag(100) tahul toimub 2+2 elektroniline hapniku redutseerumisreaktsioon [18]. Lee ja Syu uurisid elektrokeemiliselt sadestatud hõbeda nanoliistakuid ja leidsid samuti, et (111) tahkudel hapniku redutseerumisreaktsiooni käigus kantakse hapniku molekuli kohta üle 4 elektroni [19]. Teiselt poolt, on uuritud kolmnurkseid hõbeda 98,7 nm ja 136,1 nm plaadikesi, millel on peamiselt (111) tahud ja üleminevate elektronide arvaks (*n*) saadi vastavalt 3,16 ja 3,27, mis viitab ebatäielikule hapniku redutseerumisele [14]. Alia jt uurisid erinevate otstega hõbeda nanotraate ja sellega seonduvaid muutusi hapniku redutseerumisreaktsioonil, saadud tulemusi põhjendasid muutuva kristallograafiaga [16]. Hõbeda nanotraatide diameetri vähendamisel on täheldatud eriaktiivsuse (ing k *specific activity*, SA) tõusu hapniku redutseerumisreaktsioonil [16].

Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanismi on põhjalikult uuritud ja on leidnud tõestamist, et süsinikalustele sadestatud hõbeda nanoosakestel toimub hapniku redutseerumine samaaegselt nii 4-elektronilist kui ka 2-elektronilist reaktsiooniteed pidi [15]. On tehtud kindlaks, et hapniku redutseerumisreaktsioon süsinikul põhinevatel alusmaterjalidel toimub üldiselt 2-elektronilist reaktsiooniteed pidi [20, 21]. Guo jt valmistasid süsinikule kantud hõbekatalüsaatoreid (Ag/C), kus hõbeda kogust varieeriti vahemikus 10 kuni 60 massiprotsenti [22]. Nad leidsid, et süsinikule kantud hõbekatalüsaatoritel redutseerus hapnik

üldiselt 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi, kui välja arvata 10% Ag/C katalüsaator, kus hõbeda vähesuse tõttu toimus osa hapniku molekulide redutseerumisest süsinikalusmaterjalil ja n oli seega väiksem. Hapniku redutseerumislaine algpotentsiaal nihkus hõbeda koguse kasvades 62 mV positiivses suunas [22]. Garcia jt said kuni 10 nm suuruste hõbeda nanoosakestega Ag/C katalüsaatorit kasutades n -i väärtuseks 2,7 ja saadud tulemust põhjendasid nad sellega, et 10% hõbeda kogus katalüsaatoril ei ole piisav hapniku 4-elektroniliseks redutseerimiseks ning järelikult toimub hapniku redutseerumine Ag/C katalüsaatoril osaliselt 2-elektronilist reaktsiooniteed pidi [23]. Ka Novikova jt leidsid, et n -i väärtus langeb hõbeda koguse vähenemisel ja süsinikalusmaterjali suuremal panustamisel redutseerumisreaktsiooni. Samuti täheldasid nad 4-elektronilist reaktsiooniteed hõbeda astmetel ja 2-elektronilist servadel [24]. Kui aga võrrelda 10, 20 ja 40 massiprotsendilisi mitmeseinalistele süsiniknanotorudele (ingl k *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNT) kantud hõbekatalüsaatoreid, siis 40% Ag kogusega katalüsaator näitas hapniku redutseerumisreaktsioonil suurimaid voolutihedusi [25]. Kõrgem hõbeda sisaldus tõstab ka katalüsaatori stabiilsust. Samas hõbeda koguse tõstmisel Ag/C katalüsaatori puhul 20% kuni 60% on märgatud üleminevate elektronide arvu langust neljast kuni umbes 3,7-ni [26]. Seega selleks, et Ag/C katalüsaator hapniku redutseerumisreaktsioonil näitaks piisavalt head aktiivsust, peab hõbeda kogus katalüsaatoril olema minimaalselt 20%.

Hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirus ja üleminevate elektronide arv sõltub ka Ag nanoosakeste mõõtmetest. On täheldatud, et 99 nm kolmnurksed hõbeda nanoplaadikesed on aktiivsemad kui 136 nm suurused plaadikesed [14] ja 3-5 nm Ag nanoosakesed omavad samuti kõrgemat katalüütilist aktiivsust kui 6-8 nm ja ka 12-15 nm mõõtmelised osakesed [27]. Kirjanduses on mainitud ka vastupidist suundumust, s.t. mida suurem on hõbeda nanoosake, seda suurem on ka eriaktiivsus. Kuid Ag nanoosakeste ja nanotraatide läbimõõdu kasvuga väheneb massaktiivsus (ingl k *mass activity*, MA). Samas 0,7 nm suurune Ag klaster omas 3,3 nm suurusest viis korda kõrgemat eriaktiivsust, kuigi hapniku redutseerumisreaktsioon toimus klastritele adsorbeerunud sünteesil kasutatud stabilisaatorainete tõttu pigem 2-elektronilist reaktsiooniteed pidi [17]. Ohyama jt on väitnud, et suuremad kui 10 nm Ag nanoosakesed hapniku redutseerumisreaktsioonil eriaktiivsust ei mõjuta, samas väiksematel osakestel kui 3 nm võib esineda erinev elektrokatalüütiline käitumine, mille põhjuseks võib olla kvantsuuruse efekt ja ka madalama koordinatsiooniastmega hõbeda aatomid [7].

Hõbekatalüsaatorite sünteesil on kasutatud mitmeid meetodeid ja ka alusmaterjale. Alusmaterjal, millele hõbeda nanoosakesi sadestatakse, mängib tähtsat rolli katalüsaatori üldises struktuuris. Elektrokatalüütilist aktiivsust võimendab alusmaterjali mesoporsus [28]. Seetõttu testitakse katalüsaatorikandjatena erinevaid süsinik- ja ka mittesüsinikmaterjale. Bidault ja Kucernak on aluselise keskkonnaga kütuseelementides kasutanud poorset hõbedat nii membraanina, katalüsaatorikandjana kui ka laengu kollektorina [29]. Komposiitmaterjal, mis koosneb hõbenanotraatidest, süsiniknanotorudest ja Mn lisandist, on samuti näidanud oma võimekust hapniku redutseerimisel aluselises keskkonnas [30, 31]. Tammeveski jt uurisid hõbedat sisaldavat katalüsaatormaterjali, kus hõbeda nanoosakesed tekitati süsiniknanotorude pinnale kasutades magnetron tolmustamist ja hapniku redutseerumisreaktsiooni uuringuid läbi viies selgus, et saadud nanostruktuurne komposiit oli aktiivsem kompaktest hõbeelektroodist ja ka modifitseerimata süsiniknanotorudest [32]. Hõbeda nanoosakesi on sadestatud ka grafeenile ja lämmastikuga dopeeritud grafeenile, mille tulemusena saadud hõbekatalüsaatorid katalüüsivad hapniku redutseerumisreaktsiooni 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi [33-35]. On täheldatud, et kui lisada grafeenalusele süsinikpulbrit, suureneb selle komposiitmaterjali porsus, mis on näidanud häid tulemusi hapniku redutseerumisreaktsioonil [36]. Grafeen kui süsinikalusmaterjal on elektrokeemiateaduses pälvinud väga suurt tähelepanu [37]. Kuigi modifitseerimata grafeen on hapniku redutseerumisreaktsiooni seisukohalt vähe aktiivne [38], siis lämmastikuga dopeeritud grafeen näitab juba palju kõrgemat aktiivsust [39, 40]. Lämmastikuga on dopeeritud ka teisi süsinikmaterjale [41-44]. Seega on mõistlik uurida ka, kuidas lämmastikuga dopeeritud süsinikalusmaterjalid mõjutavad hõbeda nanoosakeste aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonil. Cao jt uurisid katalüsaatormaterjali, kus hõbeda nanoosakesed olid kantud õõnsatele lämmastikuga dopeeritud süsiniknanotorudele, mis hapniku redutseerumisreaktsioonil näitas häid tulemusi, kuna materjalil oli sobiv porsus ja hõbeda nanoosakesed omasid pindmiste lämmastikurühmadega sünergilist toimet [45]. Täheldatud sünergiline toime väljendub asjaolus, et hapniku molekulid adsorbeeruvad paremini süsinikalusmaterjalil olevatele püridiinse ja grafiitse lämmastiku rühmadele ja antud süsinikalusmaterjalil olevad hõbeda nanoosakesed redutseerivad paremini neid adsorbeerunud hapniku molekule. Lämmastikuga dopeerimisel tekivad grafeenilehtede vahele kanalid, mis parandavad katalüsaatormaterjalis hapniku difusiooni [46]. Nii röntgenfotoelektronspektroskoopia kui ka pind-võimendatud Ramani spektroskoopiaga on täheldatud grafeenstruktuuris olevate lämmastikurühmade ja hõbeda vahel keemilisi sidemeid moodustanud interaktsioone, mis samuti parandavad katalüsaatori aktiivsust hapniku

redutseerumisreaktsioonil [47]. Jin jt pakkusid välja mitmeid tegureid, mis parandavad lämmastikuga dopeeritud grafeenil ja sellele sadestatud hõbeda nanoosakestel toimuva hapniku redutseerumisreaktsiooni elektrokatalüütilist aktiivsust. Nendeks teguriteks on hõbeda nanoosakeste väikesed mõõtmed, hea hõbeda nanoosakeste ja pindmiste lämmastikurühmade vaheline kontakt, lämmastikuga dopeeritud grafeeni suurem laengukandjate mobiilsus ja suurem püridiinse lämmastiku kogus [48]. Lämmastikuga dopeeritud grafeenile on hõbeda nanoosakeste seondamisel kasutatud ka erineva pikkusega süsinikahelaid sisaldavaid linkereid, kusjuures mida lühem on vastav sideaine molekul seda kõrgem on antud katalüsaatormaterjali elektrokatalüütiline aktiivsus [49]. Shypunov jt on näidanud grafeeni põhjal valmistatud komposiitmaterjalide eeliseid süsinikalustena hõbeda katalüsaatorites [50]. Ka karbiidset päritolu süsinikmaterjalid (ingl k *carbide derived carbon*, CDC) on näidanud elektrokatalüüsil häid tulemusi [51-54]. Samuti on ka CDC materjale lämmastikuga dopeeritud ja on lisatud siirdemetalle, mille tulemusena saadud katalüsaatorite aktiivsus aluselises keskkonnas sarnanes kommertsiaalsele Pt/C katalüsaatorile [53]. Arvatakse, et aktiivsus sellisel katalüsaatoril tuleneb tema struktuurist, nimelt mikropoorsest, kus ka aktiivtsentrid asuvad. Karbiidset päritolu süsinikmaterjale on kasutatud katalüsaatorkandjana plaatina ja plaatinasulamite nanoosakeste jaoks [51, 55]. Hapniku redutseerumisreaktsioonil sama aktiivsuse saavutamiseks mikropoorsetel-mesopoorsetel karbiidset päritolu süsinikalusmaterjalidel on vaja väiksemat plaatina kogust kui kommertsiaalsel Vulcan XC-72R süsinikalusmaterjalil.

Eelnevalt on uuritud hapniku redutseerumisreaktsiooni plaatina ja ka pallaadiumi nanoosakestega kaetud lämmastikuga dopeeritud grafeenil [56, 57]. Selles magistritöös on kasutatud kolme erinevat meetodit lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidile seondatud hõbekatalüsaatori valmistamiseks. Süsinikalusmaterjalina kasutati ka kahte karbiidset päritolu süsinikpulbrit, millele samuti sadestati hõbeda nanoosakesed. Elektrokatalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisel võrreldi aluselises keskkonnas kasutades pöörlevat ketaselektroodi.

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Ag/NGO katalüsaatorite valmistamine

Lähteaine GO (grafeenoksiid) valmistamisel kasutati Hummersi meetodit [39]. Kaalutud kogus grafiidipulbrit segati kindla koguse kontsentreeritud väävelhappega (H_2SO_4). Saadud segu töödeldi tund aega ultrahelivannis. Seejärel lisati väikeste koguste kaupa naatriumnitraati (NaNO_3) ja kaaliumpermanganaati (KMnO_4). Saadud segu kuumutati $35\text{ }^\circ\text{C}$ juures 18 tundi. Seejärel jahutati segu jäävannis ja lisati kindel kogus Milli-Q (Millipore Inc.) vett. Järgnevalt lisati segule kindel kogus vesinikperoksiidi (H_2O_2) ja lõpuks lisati vajalik kogus vesinikkloriidhappet (HCl). Saadud GO loputati suure koguse Milli-Q veega ja kuivatati $75\text{ }^\circ\text{C}$ juures.

Pärast GO valmistamist dopeeriti seda materjali lämmastikuga. Lämmastikuallikana kasutati ditsüaandiamiidi (DCDA, Aldrich) [39]. Kõigepealt suspendeeriti kindel GO kogus Milli-Q ja etanooli segus, siis lisati vajalik kogus sideainet polüvinüülpürrolidooni (PVP) ja seejärel kindel kogus DCDA-d. Segu töödeldi ultrahelivannis kaks tundi ja kuivatati $75\text{ }^\circ\text{C}$ juures. Kuiv materjal pürolüüsiti gaasilise lämmastiku läbivoolus. Pärast ahju mahajahtumist koguti saadud NGO materjal kokku ja kaaluti see.

Järgmisena sünteesiti Ag nanoosakesed ja selleks kasutati kolme erinevat meetodit. Iga meetodi puhul oli Ag nominaalne kogus katalüsaatoris 40%. Esimese meetodi korral oli redutseerivaks reagentiks naatriumboorhüdriid (NaBH_4). Kaaluti kindel kogus NGO-d, mis suspendeeriti Milli-Q vees, lisati naatriumsitraati ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, puriss. p.a., Fluka), lisati kindel kogus hõbenitraati (AgNO_3) ja lõpuks lisati ka vajalik kogus redutseerijat (NaBH_4) [58]. Saadi katalüsaatormaterjal Ag/NGO1. Teisel meetodil oli redutseerivaks reagentiks glütserool. Pärast vajalike NGO ja AgNO_3 koguste suspendeerimist Milli-Q vees lisati kindel kogus glütserooli ja naatriumhüdrosiidi (NaOH). Saadi katalüsaatormaterjal Ag/NGO2. Kolmandal meetodi puhul oli redutseerijaks askorbiinhape [59]. Kindla NGO ja AgNO_3 kogusega suspensioonile konstantsel segamisel lisati aeglaselt kindel kogus askorbiinhapet. Saadi katalüsaatormaterjal Ag/NGO3. Pärast sünteesi katalüsaatorite suspensioonid filtreeriti ja saadud materjalid kuivatati $75\text{ }^\circ\text{C}$ juures [25].

2.2 Ag/CDC ja Ag/C katalüsaatorite valmistamine

Karbiidset päritolu süsinikmaterjalid (CDC) CDC1 ja CDC2 osteti ettevõttelt Skeleton Technologies OÜ (Eesti). Mõlemad kasutatud CDC materjalid olid sünteesitud titaankarbiidi

(TiC) pulbrist (H. C. Starck, $\phi < 4 \mu\text{m}$) kõrgtemperatuurilisel kloreerimisel. CDC1 puhul oli tehtud veel lisaks aktiveerimine H_2O auruga 900°C juures [60]. CDC pulbrid said jahvatatud etanoolis kolme 30 minutilise jahvatamise tsükli jooksul kuulveskis 800 p min^{-1} juures. Sellega sai vähendatud CDC terakeste mõõtmed.

Kasutusel oli meetod, mille järgi valmistati 40% nominaalkogusega Ag-katalüsaatorid, kus redutseerijaks on NaBH_4 [58]. Ag-katalüsaatorite valmistamiseks kõigepealt kaaluti vajalik kogus Vulcan Carbon XC-72R süsinikmaterjali, CDC1 ja CDC2 pulbreid ning suspendeeriti need Milli-Q vees. Seejärel lisati kindel kogus naatriumtsitraati, AgNO_3 ja redutseerijat (NaBH_4). Moodustusid Ag nanoosakesed, mis sadenesid süsinikmaterjalide pinnale ja pooridesse. Valmistati järgmised katalüsaatorid: Ag/C, Ag/CDC1 ja Ag/CDC2. Pärast sünteesi segud filtreeriti ja kuivatati 70°C juures 24 tundi.

2.3 Ag/NGO ja Ag/CDC katalüsaatorite pinnauuringud

Valmistatud materjalide pinnauuringuid viidi läbi kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi (ingl k *Scanning Electron Microscopy*, SEM, Helios Nanolab 600, FEI), skaneerivat läbistus elektronmikroskoopi (ingl k *Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM, Titan 200, FEI) varustatud energiadiispersiivse spektromeetriga (ingl k *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS, Super-XTM) ja röntgenfotoelektron spektroskoopi (ingl. k. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS, SCIENTA SES-100). SEMi objektide valmistamiseks disperseeriti katalüsaatormaterjal etanoolis ja see suspensioon kanti pipetiga klaassüsinikketta (ingl k *glassy carbon*, GC, $d = 5 \text{ mm}$) pinnale. XPSi analüüsiks kanti sama katalüsaatori suspensioon 1 cm^2 GC plaadile. TEMi uuringuteks kanti katalüsaatori suspensioon TEMi mõõtealusele, milleks oli aukliku süsinikkihiga kaetud vasest võrk. Ag/CDC materjalidega tehti lisaks termogravimeetria analüüs (TGA) termoanalüsaatoriga (Setaram Labsys Evo 1600), et määrata Ag sisaldust uuritud katalüsaatormaterjalides. Termogravimeetria katsed viidi läbi kuumutades proove toatemperatuurist kuni 700°C -ni kuumutamiskiirusel 5°C min^{-1} , gaasi voolamiskiirusel 60 ml min^{-1} oksüdeerivas keskkonnas (21% O_2 ja 79% Ar).

2.4 Klaassüsinikelektroodide puhastamine

Igale katsele eelnes klaassüsinikelektroodide pinna puhastamine. Seda tehti poleerides GC-elektroode kahel erineva tera suurusega ($1 \mu\text{m}$ ja $0,3 \mu\text{m}$) Al_2O_3 (Buehler) pastal. Vastavate pulbritega poleeriti klaassüsinikelektroode märgadel poleerimiskangastel. Poleerimine kestis kuni saavutati pinna ühtlane poleeritus ja peeglitaoline läige. Pärast poleerimist loputati elektrodid Milli-Q veega. Sellele järgnevalt töödeldi GC-elektrodid ultrahelivannis algul

Milli-Q vees, siis isopropanoolis (2-propanool, Honeywell, puris. p.a. $\geq 99,8\%$) ja seejärel veel kord Milli-Q vees (igas lahustis 5 min.). Eesmärgiks oli vabaneda poleerimis pasta jääkidest elektroodi ja teflonhoidja pinnal, et vältida elektroodile kantava katalüsaatori ja hapniku redutseerumisreaktsioonil kasutatava elektrolüüdilahuse saastumist.

2.5 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised eksperimendid viidi läbi aluselises keskkonnas, 0,1 M KOH lahuses, mis oli valmistatud Milli-Q vees lahustatud KOH (p.a., Aldrich) graanulitest. Lahust küllastati O_2 -ga (99,999%, AGA) hapniku redutseerumisreaktsiooni katsete jaoks ja argooniga (99,999%, AGA) foonivoolu mõõtmise, tsüklilise voltamperomeetria ja vesinikperoksiidi redutseerumise katsete jaoks. Elektrokeemiliste katsete läbiviimisel potentsiaalidevahemikku kontrolliti kasutades potentsiostaati/galvanostaati PGSTAT30 (Metrohm Autolab B. V., Holland), mida juhiti kasutades General Purpose Electrochemical System (GPES) tarkvara. Katsed viidi läbi kasutades pöörleva ketaselektroodi meetodit, kus kasutati EDI101 rotaatorit ja CTV101 pöörlemiskiiruse reguleerimisseadet (Radiometer, Kopenhaagen). Võrdluselektroodina kasutati küllastunud kalomelelektroodi (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE), mis oli ülejäänud lahusest eraldatud Luggini kapillaariga ja kõik potentsiaalid selles töös on toodud SCE suhtes. Abielektroodina oli kasutuses Pt-elektrood, mis oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga. Tööelektroodiks oli GC ketas (GC-20SS, Tokai Carbon), millele kanti kindel kogus katalüsaatorit.

Kõigepealt kaaluti 1 mg Ag-katalüsaatorit, millele lisati 0,999 ml etanooli ja 1 μ l Nafioni (5% madal-alifaatsetes alkoholides, Sigma-Aldrich) lahust ja saadud segu suspendeeriti ultrahelivannis. Klaassüsinikelektroodidele, mille pindala oli 0,196 cm², kanti pipetiga 30 μ l suspensiooni. Suspensiooni tilgal lasti kuivada õhu käes toatemperatuuril. Kõik katsed tehti toatemperatuuril. Vesinikperoksiidi HO_2^- redutseerumine viidi läbi 0,1 M KOH lahuses, mis sisaldas 1 mM HO_2^- . Potentsiaali laotuskiirus (ν) oli nii vesinikperoksiidi kui ka hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel 10 mV s⁻¹.

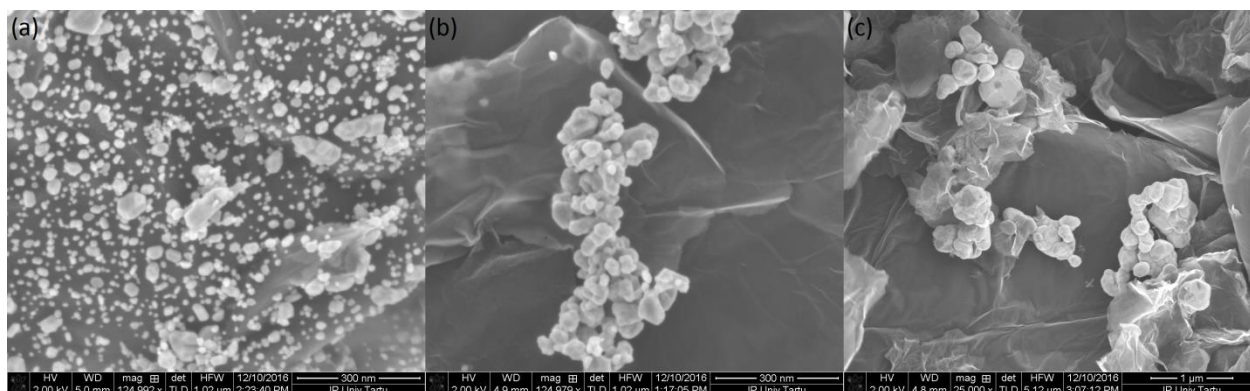
3 Tulemused ja arutelu

3.1 Katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine

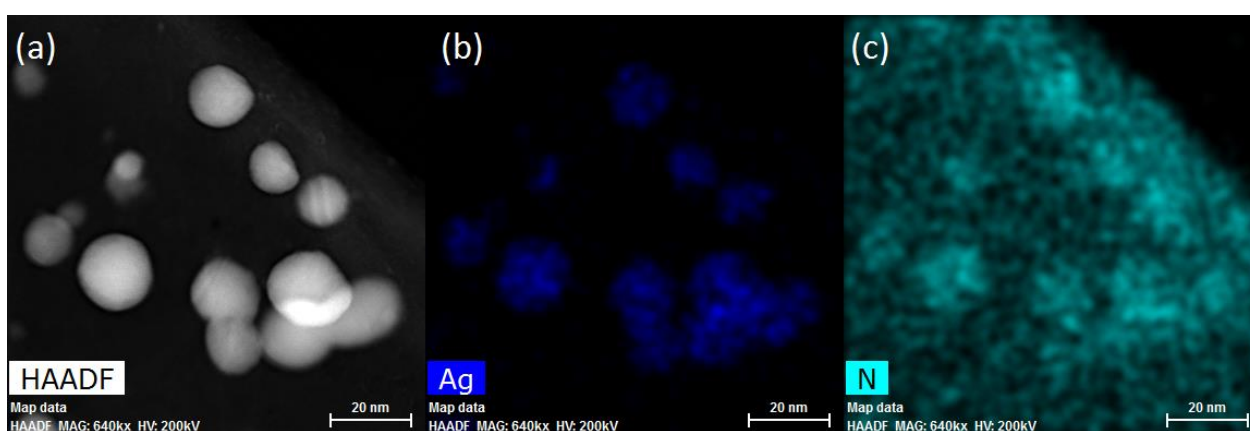
3.1.1 Ag/NGO katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine

Elektrokatalüsaatori pinda uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil ja joonisel 1 on esitatud vastavad mikrofotod. On näha, et katalüsaatori pinnamorfoloogia sõltub oluliselt katalüsaatori valmistamise meetodist. Ag/NGO1 proovi puhul on Ag nanoosakesed kõige paremini mööda pinda laiali jaotunud. Ag/NGO2 ja Ag/NGO3 materjalide puhul on täheldatav suurem aglomereerumine ja askorbiinhappega valmistatud katalüsaatoril tekkisid kõige suuremad osakesed. Keskmised Ag osakeste suurusd on 7, 38 ja 211 nm vastavalt Ag/NGO1, Ag/NGO2 ja Ag/NGO3 katalüsaatoril ning osakeste suurusjaotus on kõigil kolmel katalüsaatoril küllaltki lai. Need erinevused võivad tuleneda redutseerijate erinevast tugevusest. NaBH₄ on kasutusel olnud redutseerijatest kõige tugevama redutseeriva toimega, tekitades kiire Ag nanoosakeste tekke, misjärel tekivad kõige väiksemad osakesed ja naatriumtsitraat stabiliseerib osakesi [61]. Askorbiinhape nõrgima redutseerijana [62] tekitab suuremaid osakesi, mis on ka enam aglomereerunud. Glütserooliga tekkisid ka pigem suured aglomereerunud nanoosakesed, kuid võrreldes Ag/NGO3 materjaliga olid need väiksemad. Glütserool stabiliseerib nanoosakesi ja ei lase neil edasi kasvada [61]. Guo jt valmistasid hõbeda nanoosakesi kasutades redutseerijana NaBH₄. Nad sadestasid saadud hõbeda nanoosakesed Vulcan XC-72 suurepinnalisele süsinikpulbrile ja Ag nanoosakeste suurusd olid võrdlemisi sarnased ning saavutati ka hea hõbeda nanoosakeste jaotus pinnal [22]. Nad osutasid kahele aspektile, mis mõjutavad osakeste suurusjaotust: esimeseks on nanoosakeste süntees ja teiseks sünteesitud nanoosakeste süsiniksubstraadi külge kinnitamine ning täheldasid, et nanoosakeste suurus substraadile sadestamisel ei muutu palju. Selles magistritöös segati AgNO₃ Milli-Q vees suspendeeritud NGO-ga ja alles siis sünteesiti hõbeda nanoosakesed. NGO olemasolu sünteesilahuses mõjutab oluliselt Ag osakeste suursi ja nende jaotumist süsinikalusmaterjali pinnal.

Edasi uuriti Ag/NGO1 katalüsaatori pinda ja koostist kasutades skaneerivat läbistuselektronmikroskoopi. Joonisel 2 vasakul (a) on esitatud TEMi pilt, kus tumedamal NGO aluspinnal on näha heledamaid Ag nanoosakesi. Ag ja N karaktersete röntgenkiirte energiadispersiivne kaardistamine, vastavalt keskmisel (joonis 2b) ja parempoolisel (joonis 2c) joonisel, näitab veelkord hõbeda nanoosakeste head jaotust üle NGO pinna ja kogu grafeeni pinna ühtlast lämmastikuga dopeeritust.



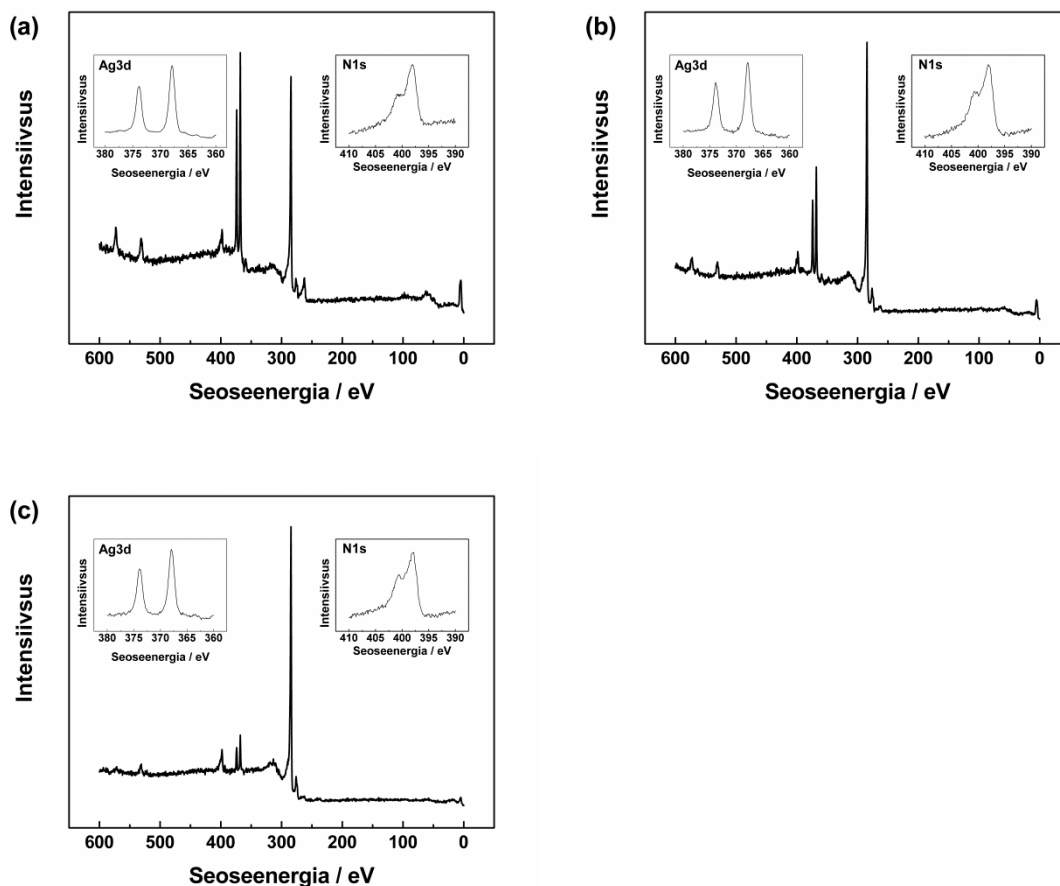
Joonis 1. SEM mikrofotod (a) Ag/NGO1, (b) Ag/NGO2 ja (c) Ag/NGO3 proovidest.



Joonis 2. (a) HAADF-TEM mikrofoto ja EDS elementanalüüs (b) hõbeda ja (c) lämmastiku kohta Ag/NGO1 proovis.

Kõigi valmistatud katalüsaatorite proovidele tehti ka elementkoostise XPS analüüs (joonis 3). Eelduste kohaselt tuvastati C, Ag, N ja O XPS signaalid. C1s XPS piik oli 284 eV juures, Ag3d dublett oli 368 ja 374 eV juures, N1s piik 400 eV juures ja O1s piik 531 eV juures. Lämmastik/süsinik aatomsuhteks kõigi katalüsaatorite puhul oli umbes 0,07. Hõbeda nanoosakeste aglomerisatsiooni tõttu hõbe/süsinik aatomsuhte väärtused vähenesid vastavalt Ag/NGO1 > Ag/NGO2 > Ag/NGO3. Sarnaseid N1s piirkonna kõrghahutusega XPS spektreid on saadud ka varasemates lämmastikuga dopeeritud süsinikega seotud uurimistöödes [39, 45, 46]. 398 eV juures olev kõrgeim N signaal viitab ulatuslikule lämmastiku püridiinsele vormile, mida hapniku redutseerumisreaktsiooni puhul peetakse üheks aktiivsemaks reaktsioonitsentriks [63]. Zhou jt pakkusid välja, et hõbe on seotud lämmastikuga, lähtudes kõrghahutusega N1s XPS spektrist, kus märkasid vastavat seoseenergia muutust, kuid Ag3d

signaale nad ei kommenteerinud [47]. Käesolevas töös Ag3d signaalide asukoht viitab hõbeda metallilisele vormile [45].

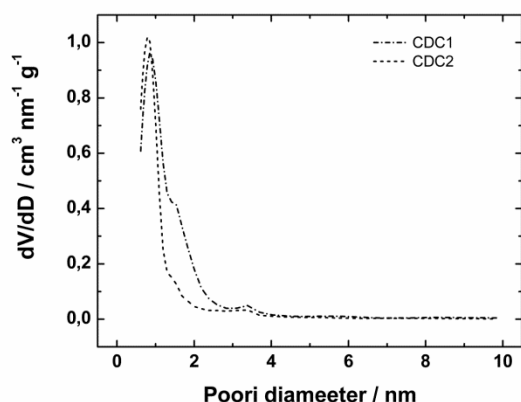


Joonis 3. XPS ülevaatespektrid (a) Ag/NGO1, (b) Ag/NGO2 ja (c) Ag/NGO3 proovidest. Sisemised joonised näitavad Ag3d ja N1s piirkondade kõrglahutusega XPS spektrit.

3.1.2 Ag/CDC katalüsaatorite füüsikaline karakteriseerimine

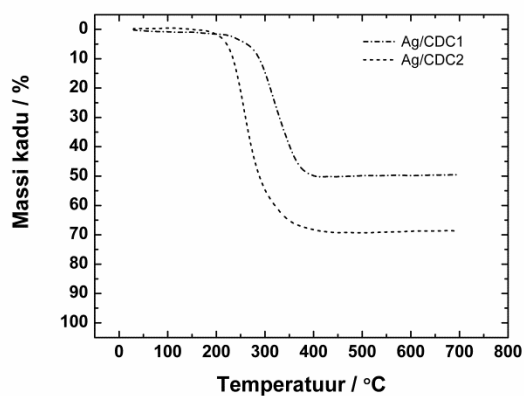
Mõlemale titaankarbiidset päritolu CDC-le tehtud lämmastiku adsorptsiooni-desorptsiooni analüüs vastavas mõõtesüsteemis (NOVAtouch LX2, Quantachrome Instruments) näitas, et nad on mikropoorsed, kuid CDC1 omas füüsikalise järelaktiveerimise tõttu suuremat eripinda (S_{BET} 1997 m² g⁻¹) kui CDC2 (S_{BET} 1473 m² g⁻¹) ja samuti laiemat pooride suurusjaotust. Joonisel 4 on näha 0,85 nm juures nii CDC1-l kui ka CDC2-l, kuid CDC1-l on mikropoorses piirkonnas näha ka madalamat piiki umbes 1,5 nm juures. CDC1-l pooride koguruumala on

1,06 cm³ g⁻¹ ja CDC2-l 0,75 cm³ g⁻¹. See tuleneb umbes 80% ulatuses mikropooridest. 2 nm väiksemate pooride ruumala CDC1-l 0,81 cm³ g⁻¹ on suurem kui CDC2-l 0,60 cm³ g⁻¹.



Joonis 4. Algsete CDC materjalide pooride suurusjaotus.

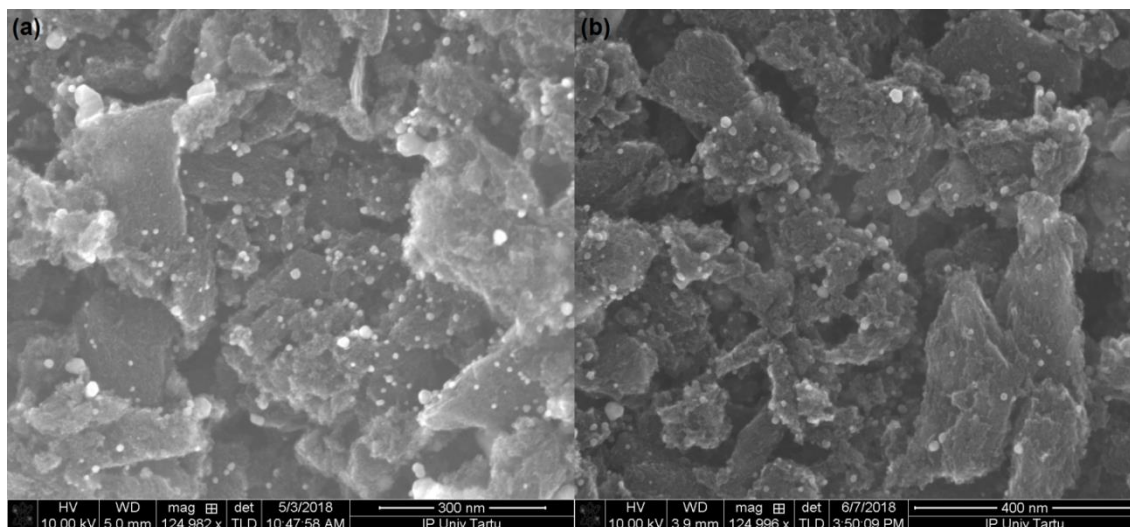
Termogravimeetria tulemused on näha joonisel 5. Ag/CDC1 ja Ag/CDC2 elektrokatalüsaatorid käitusid termogravimeetrilisel analüüsil erinevalt, kus Ag/CDC1 säilitas 50% oma esialgsest kaalust ja hõbeda kogus Ag/CDC2 proovis oli 30%.



Joonis 5. Ag/CDC katalüsaatorite termogravimeetriline analüüs.

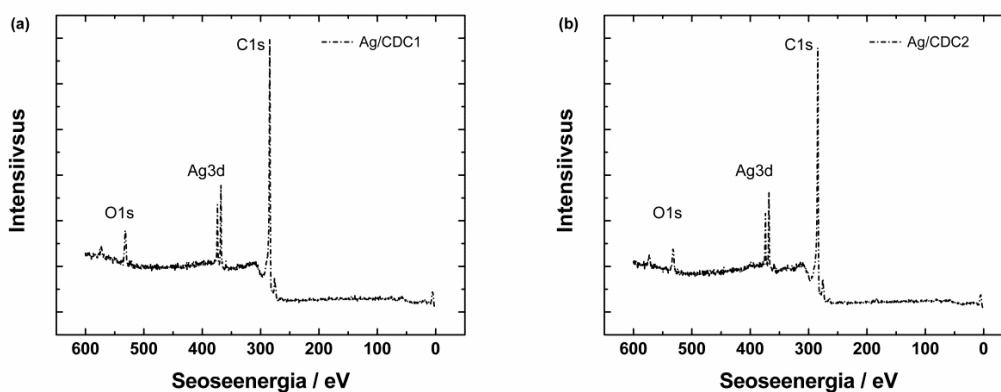
Ag/CDC katalüsaatorite SEM mikrofotosid on näha joonisel 6. Nii CDC1-l kui ka CDC2-l on teraline struktuur ja terade suurus on väiksem kui 1 µm. Piltidel olevad hõbeda nanoosakesed on umbes 15 nm suurusel, sfäärilised ja süsinikalusmaterjali pind on osakestega ühtlaselt kaetud. NaBH₄ kasutati Ag/CDC katalüsaatori sünteesil, kuna uurides Ag/NGO katalüsaatorit,

kus võrreldi omavahel kolme redutseerijat NaBH_4 , glütserooli ja askorbiinhapet selgus, et NaBH_4 andis kõige väiksemad osakesed.



Joonis 6. SEM mikrofotod (a) Ag/CDC1 ja (b) Ag/CDC2 katalüsaatoritest.

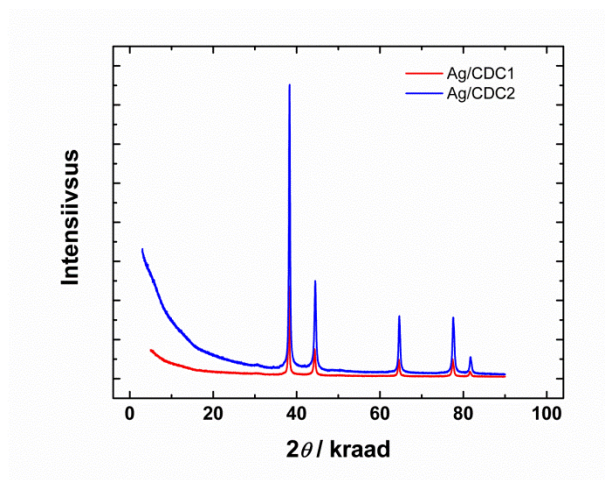
Ag/CDC katalüsaatorite EDS mõõtmistulemustes titaani ei tuvastatud. Joonisel 7 on näha Ag/CDC katalüsaatorite XPS ülevaatespektrit. Spektri järgi võib väita, et CDC materjalide valmistamisel kogu TiC reageeris ära, kuna umbes 454 eV juures Ti 2p XPS signaali ei detekteeritud. Detekteeriti O 1s XPS piik 532 eV juures, Ag 3d dubletti 368 ja 374 eV juures ja C 1s piiki 284,5 eV juures.



Joonis 7. XPS ülevaatespekter (a) Ag/CDC1 ja (b) Ag/CDC2 proovidest.

Tehti ka röntgendifraktsioonanalüüs, mis näitas Ag/CDC proovides TiC jälgi (joonis 8). Piigid vastavad standardile (PDF 00.004.0783 Ag Silver-3C, syn). Arvutatud hõbeda võreparameetrid on Ag/CDC1 puhul $4,0853 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ ja Ag/CDC2 puhul $4,0856 \pm 0,0009$

Å. Ag/CDC1 puhul saadi keskmiseks kristalliidi suuruseks $31,1 \pm 0,1$ nm ja Ag/CDC2 puhul $33,6 \pm 0,2$ nm.



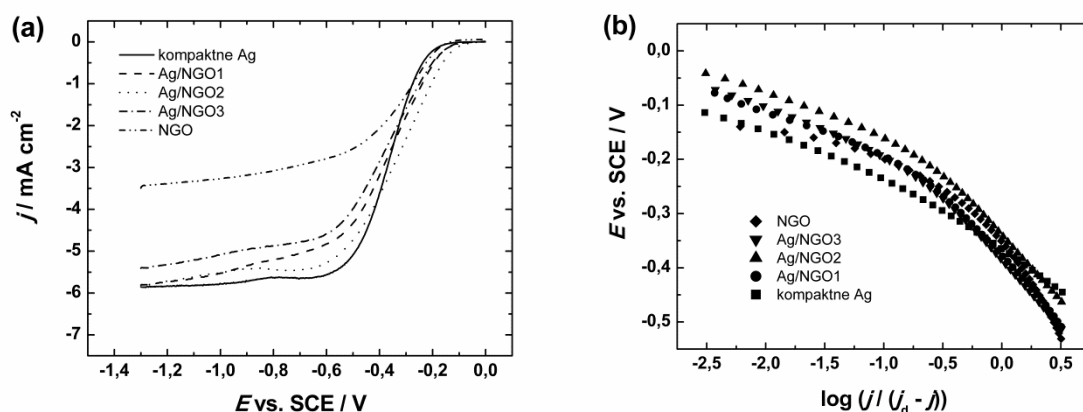
Joonis 8. Ag/CDC1 ja Ag/CDC2 katalüsaatorite difraktsioonipildid.

3.2 Hapniku redutseerumise uuringud

3.2.1 Hapniku redutseerumine Ag/NGO katalüsaatoril

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise katsetele eelnevalt töödeldi Ag/NGO-ga modifitseeritud klaassüsinikelektroode hapnikuvabas, argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Eeltöötamise käigus tsükleeriti modifitseeritud elektroode potentsiaalivahemikus -1,2 kuni 0 V. Antud potentsiaalivahemikus hõbeda nanoosakeste pind oluliselt ei oksüdeeru ja aitab vältida lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi pinnal hõbekatalüsaatori reorganiseerumist. Samas keskkonnas mõõdeti ka foonivoolud, mis hiljem lahutati maha pöörleva ketaselektroodi (ingl k *rotating disk electrode*, RDE) andmetest. Hapniku elektroredutseerumise katsed viidi läbi hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. Selleks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit ja uuriti ainult anoodses suunas registreeritud polarisatsioonikõveraid. Täheldati ühelainelisi hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõveraid kõigil kolmel Ag/NGO katalüsaatoril, lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi katalüsaatoril ja ka polükristalsel kompaktsel hõbeelektroodil (joonis 9a). Glütserooli kui redutseerija kasutamisel valminud hõbeda nanoosakestel täheldati hapniku redutseerumisreaktsioonil kõige suuremat aktiivsust. Askorbiinhappega ja NaBH_4 -ga valmistatud katalüsaatorid elektrokatalüütilise aktiivsuse poolest üksteisest väga ei erinenud. Hapniku redutseerumislaine alguse potentsiaalid kompaktsel hõbedal ja lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidil olid üsna sarnased. Joonisel 9b on näha Tafeli sõltuvuse

graafikuid, mis saadi pöörleva ketaselektroodi katseandmete (joonis 9a) põhjal. Jooniselt 9b on näha, et kompaktse hõbeda ja Ag/NGO-de Tafeli sirged on peaaegu paralleelsed. Vastavad tõusud madalatel voolutihedustel on ligikaudu -80 mV ja kõrgetel voolutihedustel umbes -170 mV ning lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi puhul jääb tõus -55 mV kanti. Mitmetes muudes uuringutes on saadud sarnaseid tulemusi [11, 31, 64]. Wiberg jt täheldasid 100 nm hõbeda nanoosakeste puhul madalatel voolutihedustel -90 mV Tafeli sirge tõusu ja kõrgetel voolutihedustel oli Tafeli tõus ligikaudu -120 mV [65, 66]. Kuid Ag(*hkl*) monokristallilistel tahkudel olid Tafeli tõusud madalatel voolutihedustel vahemikus -70 kuni -80 mV ja kõrgematel voolutihedustel -120 kuni -130 mV, seega tõusu väärtus ei olnud konstantne [13]. Tafeli tõusu muutuvat väärtust võib seletada pinnale adsorbeerunud rühmade täitumisastme muutusega ja ka lateraalse tõrjutusega adsorbeerunud OH⁻ ja tekkinud vahesaaduste vahel. Samas lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenoksiidile sadestatud hõbeda nanoosakestel on leitud Tafeli tõus -43 mV, mis on lähedane lämmastikuga dopeeritud redutseeritud grafeenile. Seda on põhjendatud hõbeda osakeste ja lämmastikurühmade vahelise vastastikuse toimega või ka sellega, et hapniku redutseerumisreaktsioon konkreetsel juhtumil toimub osaliselt ka substraadi pinnal [47]. Järelikult selles töös hapniku redutseerumisreaktsioon Ag/NGO katalüsaatoril toimub üldiselt hõbeda nanoosakestel.



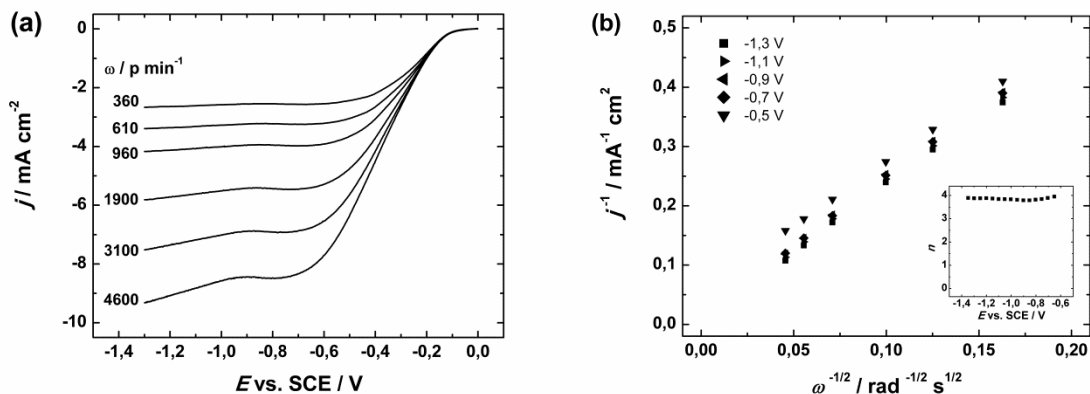
Joonis 9. (a) Ag/NGO1, Ag/NGO2, Ag/NGO3, kompaktse hõbeda ja NGO hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus. (b) Tafeli sõltuvuste võrdlus, mis on saadud polarisatsioonikõveratest (a). Töölahus: O₂-ga küllastatud 0,1 M KOH. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Järgnevalt teostati mõõtmisi erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel. Joonisel 10a on näha Ag/NGO2 RDE polarisatsioonikõvera, mis on registreeritud erinevatel elektroodi

pöörlemiskiirustel. Hapniku redutseerumisreaktsiooni RDE andmeid analüüsiti kasutades Koutecky-Levichi (K-L) võrrandit [67]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (1)$$

kus j on eksperimentaalselt mõõdetud voolutihedus, j_k ja j_d on kineetiline ja difusioon-limiteeritud voolutihedus, n on ülekantud elektronide arv O_2 molekuli kohta F on Faraday konstant (96485 C mol^{-1}) ja k on hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiiruskonstant (cm s^{-1}), ω on elektroodi pöörlemiskiirus (rad s^{-1}), $C_{O_2}^b$ on hapniku kontsentratsioon lahuses ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [68], D_{O_2} hapniku difusioonikoefitsient ($1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [68] ja ν on lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [69]. Üleminevate elektronide arv (n) arvutati kasutades valemit (1) (sisejoonis K-L jooniselt 10b). Kõigi Ag/NGO katalüsaatorite ja kompaktse hõbeda puhul oli n -i väärtus neljalähedane kogu uuritud potentsiaalide vahemikus. Antud tulemus näitab, et O_2 redutseerumise lõppsaadusena tekib vesi. Ilma hõbedata lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi puhul üleminevate elektronidearvu väärtuseks oli 3, mis näitab, et osa tekkinud vesinikperoksiidist ei redutseeru edasi veeks. Seega, on ilmne, et madalatel ülepingetel hõbeda nanoosakesed parandavad O_2 redutseerumise kineetikat. Elektrokatalüütilist aktiivsust võivad mõjutada ka sünteesi jäägid kui katalüsaatorit pole nendest korralikult puhastatud. Selle näiteks võib tuua PVP-ga (polüvinüülpürrolidoon) kaetud hõbenanovardad, mille puhul saadi väiksemaid voolutihedusi ja O_2 redutseerumine toimus pigem 2-elektronilist reaktsiooniteed pidi. Samas ilma PVP-ta hõbenanovarrastel toimus hapniku redutseerumine pigem 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi [70]. Selles magistritöös saadud n -i väärtused NGO puhul on suuremad kui siiani kirjanduses mainitud [48], millest võib järeldada, et hapniku redutseerumisreaktsiooni Ag/NGO-l reaktsioonijäägid ei mõjuta. Väikest vesinikperoksiidi teket on täheldatud mitmel erineval hõbekatalüsaatoril, näiteks hõbenanotraatidel [16], hõbeda nanokuupidel [71] ja ka plasma abil valmistatud hõbeda nanoosakestel [72]. Kuna ei ole ühtset arvamust ja K-L analüüsi järgi ei saa eristada otsest 4-elektronilist ja järjestikust 2+2 elektronilist reaktsiooniteed hõbeda pinnal, võib öelda, et võimalikud on mõlemad variandid.



Joonis 10. (a) Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel Ag/NGO2 katalüsaatoril ja vastavad (b) Koutecky-Levich sõltuvused. Sisepaigutatud joonisel on näha n -i sõltuvust potentsiaalist. Töölahus: hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Antud valemiga arvutati O_2 redutseerumise massaktiivsused (MA):

$$\text{MA} = I_k / m \quad (2)$$

kus I_k on kineetiline vool -0,2 V juures ja m on katalüsaatori mass elektroodil. Kõige suuremat massaktiivsust omas Ag/NGO2 ($7,6 \text{ A g}^{-1}$), sellele järgnesid Ag/NGO1 ($4,1 \text{ A g}^{-1}$), Ag/NGO3 ($3,7 \text{ A g}^{-1}$) ja NGO ($2,2 \text{ A g}^{-1}$) katalüsaatorid (tabel 1). Selle seeria järgi saab öelda, et hõbeda olemasolu suurendab katalüsaatori massaktiivsust. Selle põhjuseks võib olla sünergiline mõju hõbeda nanoosakeste ja lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidi vahel, kus osad lämmastikurühmad soodustavad hapniku adsorbeerumist, mis omakorda suurendab hapniku redutseerumist [45]. Kuigi Ag/NGO1-l on hõbeda nanoosakeste jaotus kõige parem, ei olnud selle katalüsaatormaterjali massaktiivsus kõige kõrgem. Võimalik, et mõned Ag nanoosakesed olid ka pärast sünteesi veel naatriumtsitraadiga kaetud. Kuid, nagu hõbenanovarraste puhulgi [70], võib see mõjutada hapniku redutseerumisel üleminevate elektronide arvu n .

Tabel 1. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid Ag/NGO katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

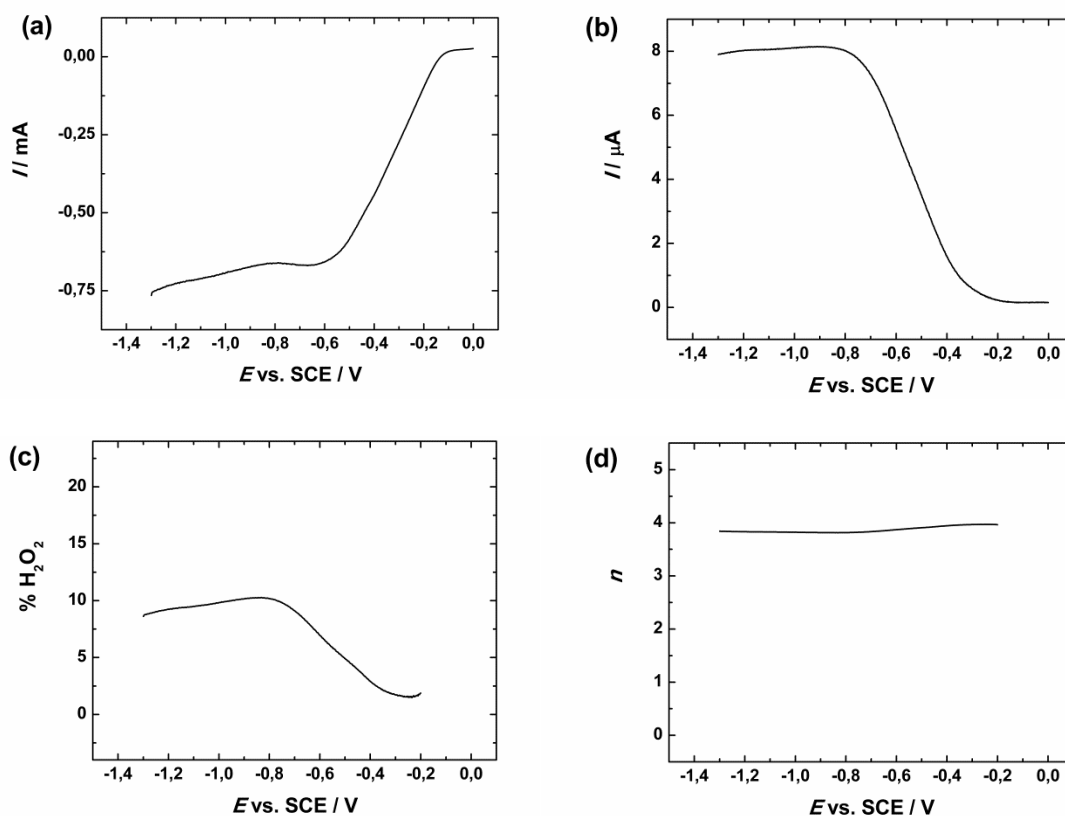
| Katalüsaator | $E_{1/2} \text{ (V)}$ | Tafel tõus (mV) | MA -0.2 V juures (A g^{-1}) |
|--------------|-----------------------|-----------------|---|
| Ag/NGO1 | -0,37 | -68 | 4,1 |
| Ag/NGO2 | -0,36 | -73 | 7,6 |
| Ag/NGO3 | -0,35 | -77 | 3,7 |
| Kompaktne Ag | -0,37 | -80 | - |

Hapniku redutseerumisel parimat aktiivsust näidanud katalüsaatoriga (Ag/NGO2) viidi läbi ka pöörleva rõngas-ketaselektroodi (RRDE) katsed kasutades AFMSRX rotaatorit ja MSRX pöörlemiskiiruse reguleerimisseadet (Pine Research Instrumentation, Grove City, PA, USA), kus sai määratud tekkinud vesinikperoksiidi saagis (Φ).RRDE meetodil saadud tulemusi esitab joonis 11. Tekkinud vesinikperoksiidi saagise arvutamiseks kasutati järgmist valemit:

$$\Phi = \frac{200 I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (3)$$

kus I_R ja I_D rõnga ja ketta voolud ja N on kogumiseefektiivsus (0,22). Katse käigus leiti, et kogu uuritud potentsiaalide vahemikus oli vesinikperoksiidi saagis väiksem kui 10%. Saadud andmeid kasutades arvutati ka üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta:

$$n = \frac{4I_D}{I_D + I_R/N} \quad (4)$$



Joonis 11. Ag/NGO2 katalüsaatori RRDE hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses: (a) ketta vool, (b) rõnga vool, (c) peroksiidi saagis ja (d) n - E sõltuvus. $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Arvutatud üleminevate elektronide arv langes kokku RDE andmetest K-L võrrandit kasutades saadud n -i väärtusega. Seega antud tulemuste järgi võib väita, et sünteesitud Ag/NGO katalüsaatorid katalüüsivad hapniku redutseerumisreaktsiooni peamiselt 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi. Saadud tulemuste järgi saab väita, et lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiid on hõbeda nanoosakeste jaoks sobiv alusmaterjal. Selleks, et taolised katalüsaatorid annaksid maksimaalseid tulemusi, peaksid metalli nanoosakesed olema võimalikult ühtlaselt jaotunud üle kogu pinna. Samuti tuleks vältida katalüsaatori sünteesil stabilisaatoreid, mis võivad metalli nanoosakeste pinnale jääda hoolimata põhjalikust lahustiga töötlemisest.

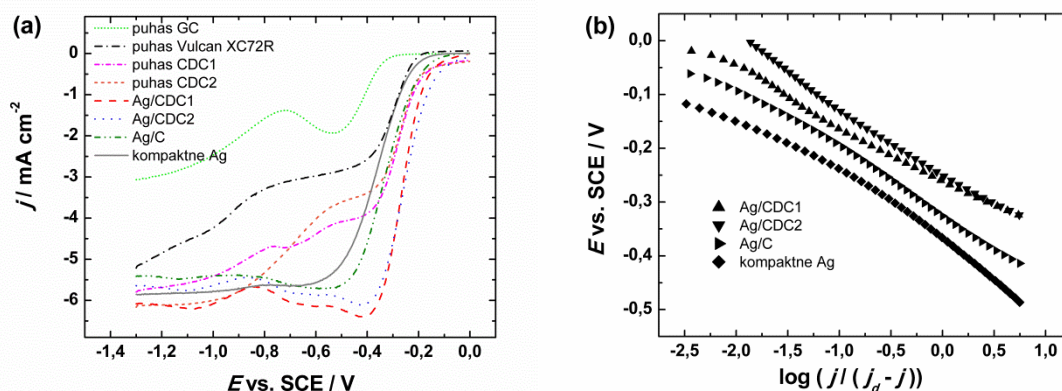
3.2.2 Hapniku redutseerumine Ag/CDC katalüsaatoritel

Ag/CDC ja Ag/C katalüsaatoritega kaetud klaassüsinikelektroodide eeltöötlus ja hapniku redutseerumise katsed viidi läbi samadel tingimustel kui eelnevalt käsitletud Ag/NGO katalüsaatoritel.

Joonisel 12a on võrreldud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõveraid samal elektroodi pöörlemiskiirusel. Sellelt võrdlusjooniselt on näha, et CDC-le kantud hõbeda nanoosakestega katalüsaatorid näitavad paremat aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonil kui Vulcan XC-72R süsinikpulbrile kantud hõbeda nanoosakestega katalüsaatorid. Ag/CDC katalüsaatorite puhul on pool-lainepotentsiaal ($E_{1/2}$) positiivsemas potentsiaalide piirkonnas kui Ag/C katalüsaatoritel (tabel 2). Ag/CDC-l on võrreldes puhta CDC materjaliga positiivsem poollainepotentsiaal. Difusioon-limiteeritud vooluplatoodel olev voolu miinimum tuleneb osaliselt CDC-delt endilt, kuna sama miinimumi on näha nii puhastel CDC materjalidel kui ka hõbeda nanoosakestega kaetud Ag/CDC katalüsaatoritel. Kuid redutseerumisvoolu langus potentsiaalivahemikus -0,7 kuni -1 V on osaliselt tingitud ka hõbedast endast [73, 74]. Hõbeda nanoosakeste puhul miinimum hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõveral võib olla tingitud erilise nanoosakese kristallograafilisest orientatsioonist, millel toimuv hapniku redutseerumine veidi erineb [13]. On näha, et puhas klaassüsinikelektrood hapniku redutseerumisreaktsioonil on vähem aktiivne kui modifitseerimata CDC materjalid ja ka modifitseerimata Vulcan XC-72R süsinikpulber. Samas CDC materjalid on omakorda aktiivsemad kui Vulcan XC-72R süsinikpulber, kuna CDC materjalidel on suurem eripind. Kui võrrelda süsinikalustele sadestatud hõbekatalüsaatoreid kompaktses hõbeelektroodiga, siis on näha, et kõigil kolmel hõbekatalüsaatoril on kompaktses hõbedast positiivsemad poollainepotentsiaalid ja ka redutseerumislaine alguspotentsiaalid.

Tabel 2. Hapniku redutseerumise kineetilised parameetrid Ag/CDC, Ag/C katalüsaatoritel ja kompaktsel hõbeelektroodil 0,1 M KOH lahuses. $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

| Katalüsaator | $E_{1/2} \text{ (V)}$ | Tafel tõus (mV) | MA -0.2 V juures (A g^{-1}) |
|--------------|-----------------------|-----------------|---|
| Ag/CDC1 | -0,29 | -100 | 18,8 |
| Ag/CDC2 | -0,30 | -121 | 22,8 |
| Ag/C | -0,35 | -101 | 7,6 |
| Kompaktne Ag | -0,37 | -80 | - |



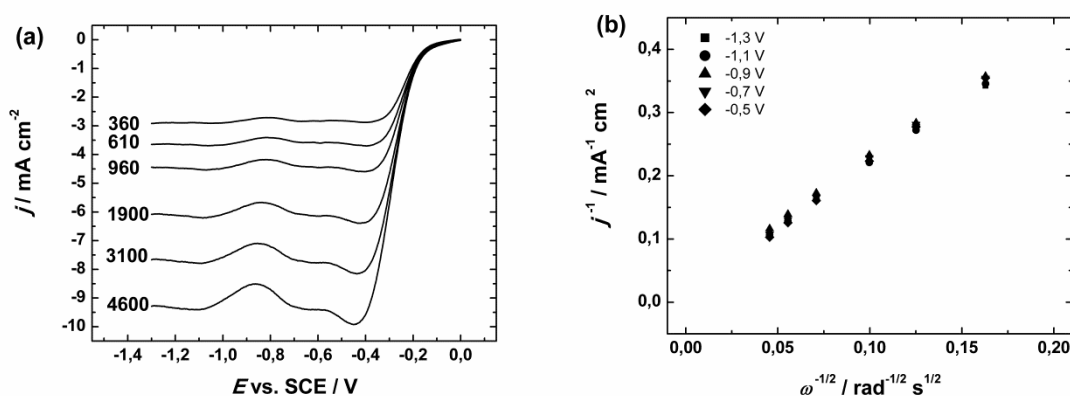
Joonis 12. (a) Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate võrdlus erinevatel katalüsaatormaterjalidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses pöörlemiskiirusel 1900 p min^{-1} . $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. (b) Vastavad massiülekanne osas korrigeeritud Tafeli sõltuvuste graafikud.

Katalüsaatorite võrdlemise eesmärgil arvutati hapniku redutseerumise massaktiivsused (tabel 2). MA arvutamiseks kasutati võrrandit (2). Massaktiivsused arvutati võttes arvesse elektroodile kantud hõbekatalüsaatori kogust. -0,2 V juures oli kõige suurem massaktiivsus Ag/CDC2 katalüsaatoril ($22,8 \text{ A g}^{-1}$), millele järgnesid Ag/CDC1 ($18,8 \text{ A g}^{-1}$) ja Ag/C ($7,6 \text{ A g}^{-1}$). Need massaktiivsused on suuremad kui selles magistritöös uuritud NGO-le sadestatud hõbeda nanoosakestega katalüsaatoril. Massaktiivsus Ag/CDC materjalidel oli peaaegu kolm korda kõrgem kui Ag/C materjalil, mis vastab ka kirjanduses väljatoodule, kus CDC-le sadestatud väiksema platinakogusega katalüsaator omas samaväärset aktiivsust hapniku

redutseerumisreaktsioonil kui Vulcan XC-72R süsinikpulbrile sadestatud kõrgema Pt kogusega katalüsaator [55]. Seega võib eeldada, et sarnast tulemust võiks oodata ka CDC-le sadestatud teiste metallide nanoosakeste puhul. Selles magistritöös uuritud kahe CDC materjali aktiivsused hapniku redutseerumisreaktsioonil erinesid vähe. Sellest saab järeldada, et mõlema CDC materjali poorsus on piisav efektiivse hapniku difusiooni jaoks. Massaktiivsuste väärtusi mõjutavad ka väikesed osakeste suuruste erinevused proovides. Edasisel hõbekatalüsaatorite hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika analüüsil määrati Tafeli tõusud. Vastavaid Tafeli sõltuvusi on näha joonisel 12b. Tafeli tõusu väärtused on esitatud tabelis 2, kus Ag/CDC1 Tafeli tõusuks oli -101 mV, Ag/CDC2-1 -121 mV, Ag/C-1 -100 mV ja kompaktsel hõbeelektroodil -80 mV. Kompaktse hõbeelektroodi Tafeli tõusu väärtus läheneb ka kirjanduses mainitud nanostruktuurse Ag/MWCNT katalüsaatori omale [32]. Samuti on mainitud ka -90 mV Tafeli tõusu polükristallilisel kompaktsel hõbedal ja -120 mV tõusu hõbedal nanoosakestel [65]. Kirjeldatud on ka Tafeli tõusu sujuvat muutust -70 mV kuni -130 mV hõbedal monokristalli tahkudel [13]. Tafeli tõusu muutust on põhjendatud muutuva hapniku adsorptsiooniga elektroodil, erinevate potentsiaalsete sõltuvustega paralleelsete reaktsiooniteedega, reaktsiooni mehhanismi muutusega elektroodi pinnal toimuvate muutuste tõttu ja erinevate potentsiaalsete sõltuvustega reaktsiooni staadiumitega [75]. Kuna selles magistritöös Tafeli tõusude väärtused klapivad hästi kirjanduses mainitutega, siis sellest saab järeldada, et hapniku elektroredutseerumisel on reaktsiooni kiirust limiteerivaks staadiumiks esimese elektroni aeglane ülekanne hapniku molekulile.

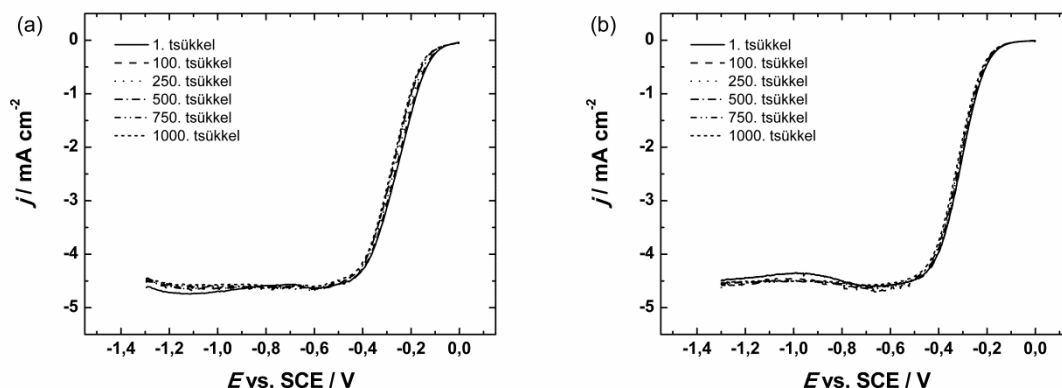
Joonisel 13a on näha hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate seeriat erinevatel ketaselektroodi pöörlemiskiirustel Ag/CDC1 katalüsaatori korral. Ka selle katalüsaatoriga saadud andmeid analüüsiti kasutades Koutecky-Levich võrrandit [67]. Joonisel 13b on näha saadud K-L sõltuvusi, mille järgi sai määratud üleminevate elektronide arv. Üleminevate elektronide arv lähenes neljale ja seega vesinikperoksiidi ei tekkinud. Kui Ag/CDC materjalidel toimus hapniku redutseerumisreaktsioon domineerivalt 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi, siis puhastel CDC materjalidel madalatel ülepingetel toimus hapniku redutseerumisreaktsioon 2-elektronilist ja kõrgetel ülepingetel 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi. Sarnaseid üleminevate elektronide arvu väärtusi on täheldatud ka mitmetel muudel hõbekatalüsaatoritel, näiteks nanotraadidel [16], nanokuupidel [71] ja ka plasma abil valmistatud hõbedal nanoosakestel [72]. Guo jt ja samuti ka Fazil jt on täheldanud neljale lähedasi n -i väärtusi ka 40 massiprotsendilistel Ag/CNT katalüsaatoritel [22, 25]. Klaassüsinikelektroodile elektrosadestatud hõbedal puhul üleminevate elektronide arv sõltus

hõbeda sadestusajast. Mida pikem oli sadestusaeg, seda suurem oli hõbeda mass elektroodil ja sellest johtuvalt ka kõrgem üleminevate elektronide arv [73, 74]. Süsinikpaberile elektrosadestatud hõbekatalüsaator näitas samuti neljalähedast üleminevate elektronide arvu [76]. 10 massiprotsendilise Ag/C katalüsaatori puhul täheldati neljast madalamat n -i väärtust [7, 14-17, 22, 23, 77, 78], mis tähendab, et hapniku redutseerumisreaktsioon toimus osaliselt süsinikalusel ja/või toimus 2+2-elektronilist reaktsiooniteed pidi. Compton ja kaastöötajad on põhjendanud hapniku redutseerumist üle peroksiidse vaheaaduse [79]. Nad väitsid, et Ag osakestevaheline suurenev vahekaugus suurendab vesinikperoksiidi teket. Järelikult 40 massiprotsendilisel Ag/CDC katalüsaatoril toimub otsese hapniku redutseerumisreaktsiooni kõrval ka osaliselt vaheaadusena moodustunud vesinikperoksiidi redutseerumine.



Joonis 13. (a) Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel Ag/CDC1 katalüsaatoril ja (b) Koutecky-Levichi sõltuvused. Töölahus: hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Ag/CDC2 ja Ag/C katalüsaatoritel viidi läbi ka stabiilsustestid. Mõlemad katalüsaatorid näitasid head stabiilsust hapniku redutseerumisel pärast 1000 potentsiaalitsükli (joonis 14). Difusioon-limiteeritud voolutihedused peaaegu ei muutunud, kuid poollainepotentsiaalid nihkusid Ag/CDC2 puhul 20 mV ja Ag/C puhul 30 mV. On näha, et Ag/CDC katalüsaator on stabiilsem ja omab paremat massaktiivsust kui Ag/C katalüsaator.

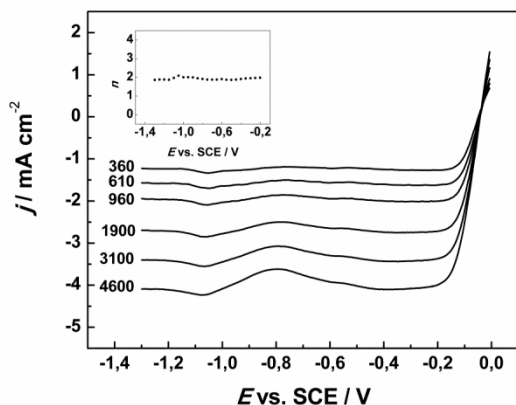


Joonis 14. Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad (a) Ag/CDC2 katalüsaatoril ja (b) Ag/C katalüsaatoril 0,1 M KOH lahuses stabiilsustestidel. $\omega = 960 \text{ p min}^{-1}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3 Vesinikperoksiidi redutseerumise uuringud

3.3.1 Vesinikperoksiidi redutseerumine Ag/CDC katalüsaatoritel

Ag/CDC katalüsaatoritel uuriti vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsiooni. Joonisel 15 on näha vesinikperoksiidi (HO_2^-) redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverate seeriat Ag/CDC1 katalüsaatoril. Nii nagu hapniku redutseerumiselgi on polarisatsioonikõveratel näha miinimumi $-0,8 \text{ V}$ juures. See miinimum tuleneb hõbedast ja ka CDC materjalist endast, millele on sadestatud hõbeda nanoosakesed. Saadud pöörleva ketaselektroodi andmed analüüsiti, kasutades Koutecky-Levichi võrrandit, kus difusioonikoefitsient vesinikperoksiidioonide puhul oli $1,36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [79]. Koutecky-Levich analüüsi tulemuste järgi, kus üleminevate elektronide arvuks mõlemal Ag/CDC katalüsaatoril oli kaks, saab väita, et antud katalüsaatorid on vesinikperoksiidi redutseerimiseks piisavalt efektiivsed. See kinnitab, et hapniku redutseerumisreaktsioon toimub Ag/CDC1 katalüsaatoril 4-elektronilist reaktsiooniteed pidi. Sarnaseid tulemusi andsid ka Ag/CDC2 ja Ag/C katalüsaatorid. Kuid, kuna Koutecky-Levichi analüüs ei võimalda vahet teha otsesel 4-elektronilisel ja 2+2-elektronilisel järjestikusel reaktsiooniteel, siis õigem on eeldada, et antud katalüsaatoritel toimub reaktsioon paralleelselt mõlemat reaktsiooniteed pidi. Sarnane järeldus tehti ka klaassüsinikule elektrosadestatud hõbeda nanoosakeste puhul [73].

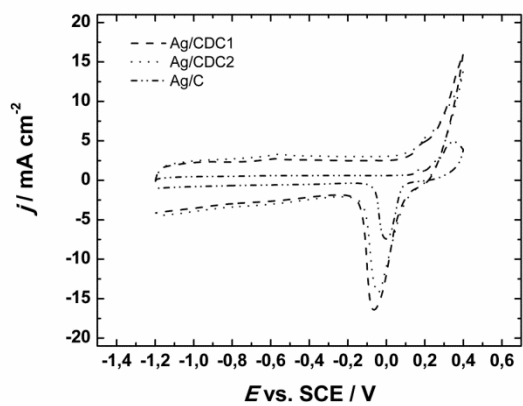


Joonis 15. Vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel Ag/CDC1 katalüsaatoril. Töölahus: argooniga küllastatud 0,1 M KOH, mis sisaldas 1 mM HO_2^- . $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.4 Tsükliline voltamperomeetria hõbeda katalüsaatoritel

Pärast hapniku redutseerumisreaktsiooni uuringuid testiti hõbekatalüsaatoreid edasi, kasutades tsüklilist voltamperomeetriat potentsiaalivahemikus $-1,3$ kuni $0,4$ V. Joonisel 16 on näha mõõdetud tsükliliste voltammogrammide võrdlust. Potentsiaalivahemikus $-1,3$ kuni 0 V pole näha ühtegi karakteristlikku signaali. Kuid $0,1$ V juures algab hõbeda pinna oksüdeerumine ja nii Ag/CDC kui ka Ag/C katalüsaatorite puhul on näha karakteristset anoodset piiki. Kahepiigilist suurt oksüdatsioonivoolu on näha $0,32$ V juures. Need kaks tsüklilise voltammogrammi signaali viitavad AgOH ja Ag_2O tekkele [22, 26, 80]. Ag/CDC katalüsaatori puhul hõbeda pindoksiidide redutseerumine katoodses suunas algab $0,05$ V juures, kuid Ag/C-l algab umbes $0,02$ V juures. Kirjanduse järgi on oksiidi redutseerumise piiki kasutatud hõbeda elektroaktiivse pindala arvutamiseks [26, 81]. Kuna hõbeda oksüdeerimisel tekivad nii AgOH kui ka Ag_2O , siis antud meetod ei pruugi olla piisavalt hea. Sellele lisaks on Wiberg jt leidnud, et tekkinud oksiid võib olla ka pöördumatu ja antud meetodi asemel soovitati kasutada elektroaktiivse pinna määramiseks plii alampotentsiaalilise sadestamise meetodit (ingl k *lead underpotential deposition*, Pb_{UPD}) [66]. Jällegi on leitud, et Pb_{UPD} ja ka Cd_{UPD} ei sobi 50 nm väiksemate hõbeda nanoosakeste puhul [82]. Ka süsinikalusmaterjalid, millele hõbeda nanoosakesed on sadestatud, võivad segada Pb-st või Cd-st ionide ligipääsu hõbeda nanoosakestele, mis omakorda komplitseerib tegeliku elektroaktiivse pindala määramist. Käesolevas töös kasutati nii Ag/CDC kui ka Ag/C katalüsaatorite sünteesiks sama meetodit. Hõbeda pindoksiidide redutseerumispiikide järgi on

näha, et Ag/CDC materjalidel on sarnane pindala. Seega vastavaid hapniku redutseerumisreaktsiooni tulemusi saab omavahel otseselt võrrelda.



Joonis 16. Hõbekatalüsaatorite tsüklilised voltammogrammid argooniga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti kolme erinevale süsinikalusele keemiliselt sadestatud hõbeda nanoosakestega kaetud katalüsaatormaterjale hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks. Hõbeda nanoosakesed sadestati kahele karbiidset päritolu süsinikmaterjalile ja ka lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidile. Ag/NGO katalüsaatorite valmistamisel tekkinud hõbeda nanoosakesed sadestati, kasutades kolme erinevat redutseerijat, milleks olid NaBH_4 , glütserool ja askorbiinhape. Ag/CDC katalüsaatorite valmistamiseks kasutati ainult naatriumboorhüdriidi.

Skaneeriva elektronmikroskoobiga leiti pinna morfoloogia uurimisel, et nii Ag/NGO kui ka Ag/CDC katalüsaatorite puhul olid hõbeda nanoosakesed vastavate süsinikmaterjalide pinnal ühtlaselt jaotunud. Kolme Ag/NGO katalüsaatori omavahelisel võrdlusel selgus, et nad omasid erinevat pinnamorfoloogiat ja kahe puhul täheldati ka suuremat Ag osakeste aglomereerumist. Ag/CDC katalüsaatorite puhul hõbeda nanoosakese suurused jäid 15 nm juurde.

Saadud katalüsaatoreid testiti hapniku redutseerumisreaktsioonil ja vesinikperoksiidi redutseerumisreaktsioonil, kus uuritud materjalid näitasid kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust. Kõigil selles magistritöös uuritud katalüsaatormaterjalidel oli üleminevate elektronide arv hapniku molekuli kohta ligikaudu neli. Kompaktse hõbeelektroodiga võrreldes omasid Ag/CDC ja ka Ag/NGO materjalid hapniku redutseerumisreaktsioonidel suuremat elektrokatalüütilist aktiivsust. Nii lämmastikuga dopeeritud grafeenoksiidil kui ka karbiidset päritolu süsinikmaterjalidel olevad hõbeda nanoosakesed tõstsid kordades katalüsaatori massaktiivsust. Hapniku redutseerumisreaktsiooni kiirust limiteerivaks staadiumiks Tafeli tõusu järgi on esimese elektroni ülekandumine hapniku molekulile.

Selle magistritöö autor jõudis järeldusele, et kuigi Ag/CDC katalüsaatorid on Ag/NGO katalüsaatoritest hapniku redutseerumisreaktsioonil mõnevõrra aktiivsemad, sobivad mõlemad uuritud materjalid anionvahetuseembraaniga kütuseelementide katoodkatalüsaatoriks.

Käesoleva magistritöö andmete põhjal on avaldatud ka kaks teadusartiklit [83, 84].

Oxygen electroreduction on silver nanoparticles deposited onto carbon supports

Jonas Mart Linge

Summary

In this work the oxygen reduction reaction was studied on silver catalysts where Ag nanoparticles were chemically deposited onto three different carbon supports. Silver nanoparticles were deposited onto two carbide-derived carbon (CDC) powders and nitrogen-doped graphene oxide (NGO). Ag/NGO catalysts were prepared using three different reducing agents (sodium borohydride, glycerol and ascorbic acid). Ag/CDC catalysts were prepared using solely sodium borohydride.

The examination of surface morphology using scanning electron microscopy showed that on both types of the catalysts silver nanoparticles had a good distribution over the carbon support. When comparing three Ag/NGO catalysts with each other, the difference in their surface morphology was observed. Two of the Ag/NGO catalysts had more Ag agglomeration. The size of the silver nanoparticles in Ag/CDC catalysts is around 15 nm.

Both of the synthesized catalysts showed good electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction and peroxide reduction reaction. In this work the electroreduction of oxygen proceeded via four electron pathway. In comparison with bulk silver electrode the Ag/CDC and Ag/NGO catalyst materials exhibited higher activity. The presence of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene oxide and carbide-derived carbon powders noticeably increased the mass activity of the catalysts. According to the Tafel plots the rate of the oxygen reduction reaction is limited by the sluggish transfer of the first electron to the O₂ molecule.

It can be concluded that although Ag/CDC catalysts are somewhat more active than Ag/NGO catalysts, both of the silver-based catalysts are suitable to be used in anion exchange membrane fuel cells.

Kasutatud kirjandus

- [1] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York, 1992.
- [2] E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochimica Acta* 29(11) (1984) 1527-1537.
- [3] A.J. Lemke, A.W. O'Toole, R.S. Phillips, E.T. Eisenbraun, The effect of high anionomer loading with silver nanowire catalysts on the oxygen reduction reaction in alkaline environment, *Journal of Power Sources* 256 (2014) 319-323.
- [4] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review, *Fuel Cells* 1(2) (2001) 105-116.
- [5] M. Innocenti, G. Zangari, C. Zafferoni, I. Bencista, L. Becucci, A. Lavacchi, F. Di Benedetto, S. Bellandi, F. Vizza, M.L. Foresti, Selective electrodesorption based atomic layer deposition (SEBALD) modifications of silver surfaces for enhancing oxygen reduction reaction activity, *Journal of Power Sources* 241 (2013) 80-86.
- [6] T. Van Cleve, E. Gibara, S. Linic, Electrochemical oxygen reduction reaction on Ag nanoparticles of different shapes, *ChemCatChem* 8(1) (2016) 256-261.
- [7] J. Ohyama, Y. Okata, N. Watabe, M. Katagiri, A. Nakamura, H. Arikawa, K. Shimizu, T. Takeguchi, W. Ueda, A. Satsuma, Oxygen reduction reaction over silver particles with various morphologies and surface chemical states, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 998-1004.
- [8] M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, in: B.E. Conway, J.O.M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Volume 7, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301-398.
- [9] X.M. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z.L. Liu, Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts, *ACS Catalysis* 5(8) (2015) 4643-4667.
- [10] J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9(21) (2007) 2654-2675.
- [11] M. Chatenet, L. Genies-Bultel, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, Oxygen reduction on silver catalysts in solutions containing various concentrations of sodium hydroxide - comparison with platinum, *Journal of Applied Electrochemistry* 32(10) (2002) 1131-1140.

- [12] A.E.S. Sleightholme, J.R. Varcoe, A.R. Kucernak, Oxygen reduction at the silver/hydroxide-exchange membrane interface, *Electrochemistry Communications* 10(1) (2008) 151-155.
- [13] B.B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic, Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring disk(Ag(hkl)) studies, *Journal of Physical Chemistry B* 110(10) (2006) 4735-4741.
- [14] C.L. Lee, H.P. Chiou, C.M. Syu, C.C. Wu, Silver triangular nanoplates as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochemistry Communications* 12(11) (2010) 1609-1613.
- [15] J.J. Han, N. Li, T.Y. Zhang, Ag/C nanoparticles as an cathode catalyst for a zinc-air battery with a flowing alkaline electrolyte, *Journal of Power Sources* 193(2) (2009) 885-889.
- [16] S.M. Alia, K. Duong, T. Liu, K. Jensen, Y.S. Yan, Supportless silver nanowires as oxygen reduction reaction catalysts for hydroxide-exchange membrane fuel cells, *ChemSusChem* 5(8) (2012) 1619-1624.
- [17] Y.Z. Lu, W. Chen, Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction, *Journal of Power Sources* 197 (2012) 107-110.
- [18] Q.Y. Wang, X.Q. Cui, W.M. Guan, L. Zhang, X.F. Fan, Z. Shi, W.T. Zheng, Shape-dependent catalytic activity of oxygen reduction reaction (ORR) on silver nanodecahedra and nanocubes, *Journal of Power Sources* 269 (2014) 152-157.
- [19] C.L. Lee, C.C. Syu, Electrochemical growth and oxygen reduction property of Ag nanosheet arrays on a Ti/TiO₂ electrode, *International Journal of Hydrogen Energy* 36(23) (2011) 15068-15074.
- [20] I. Kruusenberg, J. Leis, M. Arulepp, K. Tammeveski, Oxygen reduction on carbon nanomaterial-modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *Journal of Solid State Electrochemistry* 14(7) (2010) 1269-1277.
- [21] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O₂ reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 515(1-2) (2001) 101-112.
- [22] J.S. Guo, A. Hsu, D. Chu, R.R. Chen, Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions, *Journal of Physical Chemistry C* 114(10) (2010) 4324-4330.
- [23] A.C. Garcia, L.H.S. Gasparotto, J.F. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, Straightforward Synthesis of Carbon-Supported Ag nanoparticles and their application for the oxygen reduction reaction, *Electrocatalysis* 3(2) (2012) 147-152.

- [24] V.V. Novikova, S.P. Starodubova, M.Y. Chaika, T.A. Kravchenko, Electroreduction of molecular oxygen on carbon electrode modified by dispersed silver, *Russian Journal of Electrochemistry* 49(3) (2013) 278-284.
- [25] A. Fazil, R. Chetty, Synthesis and evaluation of carbon nanotubes supported silver catalyst for alkaline fuel cell, *Electroanalysis* 26(11) (2014) 2380-2387.
- [26] M.A. Hernandez-Rodriguez, M.C. Goya, M.C. Arevalo, J.L. Rodriguez, E. Pastor, Carbon supported Ag and Ag-Co catalysts tolerant to methanol and ethanol for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy* 41(43) (2016) 19789-19798.
- [27] T. Wang, M. Kaempgen, P. Nopphawan, G. Wee, S. Mhaisalkar, M. Srinivasan, Silver nanoparticle-decorated carbon nanotubes as bifunctional gas-diffusion electrodes for zinc-air batteries, *Journal of Power Sources* 195(13) (2010) 4350-4355.
- [28] Z.W. Zhang, H.N. Li, J. Hu, B.Z. Liu, Q.R. Zhang, C. Fernandez, Q.M. Peng, High oxygen reduction reaction activity of C-N/Ag hybrid composites for Zn-air battery, *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2017) 419-428.
- [29] F. Bidault, A. Kucernak, A novel cathode for alkaline fuel cells based on a porous silver membrane, *Journal of Power Sources* 195(9) (2010) 2549-2556.
- [30] M.A. Kostowskyj, R.J. Gilliam, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, Silver nanowire catalysts for alkaline fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 33(20) (2008) 5773-5778.
- [31] M.A. Kostowskyj, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, Ag and Ag-Mn nanowire catalysts for alkaline fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(11) (2010) 5666-5672.
- [32] L. Tammeveski, H. Erikson, A. Sarapuu, J. Kozlova, P. Ritslaid, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution, *Electrochemistry Communications* 20 (2012) 15-18.
- [33] R.Z. Jiang, E. Moton, J.P. McClure, Z. Bowers, A highly active and alcohol-tolerant cathode electrocatalyst containing Ag nanoparticles supported on graphene, *Electrochimica Acta* 127 (2014) 146-152.
- [34] E.J. Lim, S.M. Choi, M.H. Seo, Y. Kim, S. Lee, W.B. Kim, Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochemistry Communications* 28 (2013) 100-103.
- [35] J.H. Lopes, F.X. Colson, S.Y. Ye, J.T. Gostick, J.E. Barralet, G. Merle, Graphene modified nanosized Ag electrocomposites, *Materials Research Bulletin* 89 (2017) 42-50.

- [36] L.Z. Yuan, L.H. Jiang, J. Liu, Z.X. Xia, S.L. Wang, G.Q. Sun, Facile synthesis of silver nanoparticles supported on three dimensional graphene oxide/carbon black composite and its application for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta* 135 (2014) 168-174.
- [37] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, A decade of graphene research: production, applications and outlook, *Materials Today* 17(9) (2014) 426-432.
- [38] J. Lilloja, E. Kibena-Poldsepp, M. Merisalu, P. Rauwel, L. Matisen, A. Niilisk, E.S.F. Cardoso, G. Maia, V. Sammelselg, K. Tammeveski, An oxygen reduction study of graphene-based nanomaterials of different origin, *Catalysts* 6(7) (2016) 108.
- [39] M. Vikkisk, I. Kruusenberg, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, K. Tammeveski, Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media, *Applied Catalysis B-Environmental* 147 (2014) 369-376.
- [40] Z.S. Hou, Y.Q. Jin, X. Xi, T. Huang, D.Q. Wu, P.M. Xu, R.L. Liu, Hierarchically porous nitrogen-doped graphene aerogels as efficient metal-free oxygen reduction catalysts, *Journal of Colloid and Interface Science* 488 (2017) 317-321.
- [41] K.P. Gong, F. Du, Z.H. Xia, M. Durstock, L.M. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science* 323(5915) (2009) 760-764.
- [42] M. Chisaka, T. Iijima, A. Tomita, T. Yaguchi, Y. Sakurai, Oxygen reduction reaction activity of Vulcan XC-72 doped with nitrogen under NH_3 gas in acid media, *Journal of the Electrochemical Society* 157(11) (2010) B1701-B1706.
- [43] N. Gavrilov, I.A. Pasti, M. Mitric, J. Travas-Sejdic, G. Ciric-Marjanovic, S.V. Mentus, Electrocatalysis of oxygen reduction reaction on polyaniline-derived nitrogen-doped carbon nanoparticle surfaces in alkaline media, *Journal of Power Sources* 220 (2012) 306-316.
- [44] M. Vujkovic, N. Gavrilov, I. Pasti, J. Krstic, J. Travas-Sejdic, G. Ciric-Marjanovic, S. Mentus, Superior capacitive and electrocatalytic properties of carbonized nanostructured polyaniline upon a low-temperature hydrothermal treatment, *Carbon* 64 (2013) 472-486.
- [45] C. Cao, L.L. Wei, M. Su, G. Wang, J.Q. Shen, Template-free and one-pot synthesis of N-doped hollow carbon tube @ hierarchically porous carbon supporting homogeneous AgNPs for robust oxygen reduction catalyst, *Carbon* 112 (2017) 27-36.
- [46] D.B. Yu, J.F. Yao, L. Qiu, Y.Z. Wu, L.X. Li, Y. Feng, Q. Liu, D. Li, H.T. Wang, The synergetic effect of N-doped graphene and silver nanowires for high electrocatalytic performance in the oxygen reduction reaction, *Rsc Advances* 3(29) (2013) 11552-11555.
- [47] R.F. Zhou, S.Z. Qiao, Silver/nitrogen-doped graphene interaction and its effect on electrocatalytic oxygen reduction, *Chemistry of Materials* 26(20) (2014) 5868-5873.

- [48] S. Jin, M. Chen, H.F. Dong, B.Y. He, H.T. Lu, L. Su, W.H. Dai, Q.C. Zhang, X.J. Zhang, Stable silver nanoclusters electrochemically deposited on nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources* 274 (2015) 1173-1179.
- [49] K. Lee, M.S. Ahmed, S. Jeon, Various carbon chain containing linkages grafted graphene with silver nanoparticles electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of the Electrochemical Society* 162(1) (2015) F1-F8.
- [50] I. Shypunov, N. Kongi, J. Kozlova, L. Matisen, P. Ritslaid, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Enhanced oxygen reduction reaction activity with electrodeposited Ag on manganese oxide-graphene supported electrocatalyst, *Electrocatalysis* 6(5) (2015) 465-471.
- [51] E. Hark, R. Jager, P.E. Kasatkin, P. Moller, R. Kanarbik, I. Tallo, U. Joost, J. Aruvali, P. Paiste, H. Jiang, T. Kallio, K. Kirsimae, E. Lust, The electrochemical activity of two binary alloy catalysts toward oxygen reduction reaction in 0.1 M KOH, *Journal of Solid State Electrochemistry* 22(1) (2018) 31-40.
- [52] A.M. Gomez-Marin, J.L. Bott-Neto, J.B. Souza, T.L. Silva, W. Beck, L.C. Varanda, E.A. Ticianelli, Electrocatalytic activity of different phases of molybdenum carbide/carbon and platinum-molybdenum carbide/carbon composites toward the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem* 3(10) (2016) 1570-1579.
- [53] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Kaarik, M. Kook, L. Puust, R. Saar, J. Leis, K. Tammeveski, Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 375 (2018) 233-243.
- [54] S. Ratso, N.R. Sahraie, M.T. Sougrati, M. Kaarik, M. Kook, R. Saar, P. Paiste, Q.Y. Jia, J. Leis, S. Mukerjee, F. Jaouen, K. Tammeveski, Synthesis of highly-active Fe-N-C catalysts for PEMFC with carbide-derived carbons, *Journal of Materials Chemistry A* 6(30) (2018) 14663-14674.
- [55] E. Hark, R. Jager, E. Lust, Effect of platinum nanoparticle loading on oxygen reduction at a Pt nanocluster-activated microporous-mesoporous carbon support, *Electrocatalysis* 6(3) (2015) 242-254.
- [56] K. Jukk, N. Kongi, L. Matisen, T. Kallio, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped graphene nanosheets, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 206-212.

- [57] K. Jukk, N. Kongi, P. Rauwel, L. Matisen, K. Tammeveski, Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped graphene nanosheets as electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Electrocatalysis* 7(5) (2016) 428-440.
- [58] J. Zeng, J. Yang, J.Y. Lee, W. Zhou, Preparation of carbon-supported core-shell Au-Pt nanoparticles for methanol oxidation reaction: The promotional effect of the Au core, *Journal of Physical Chemistry B* 110(48) (2006) 24606-24611.
- [59] Y. Tian, F.L. Wang, Y.X. Liu, F. Pang, X. Zhang, Green synthesis of silver nanoparticles on nitrogen-doped graphene for hydrogen peroxide detection, *Electrochimica Acta* 146 (2014) 646-653.
- [60] M. Kaarik, M. Arulepp, M. Kook, U. Maeorg, J. Kozlova, V. Sammelselg, A. Perkson, J. Leis, Characterisation of steam-treated nanoporous carbide-derived carbon of TiC origin: structure and enhanced electrochemical performance, *Journal of Porous Materials* 25(4) (2018) 1057-1070.
- [61] N.L. Pacioni, C.D. Borsarelli, V. Rey, A.V. Veglia, Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles, in: E.I. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwu (Eds.), *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 13-46.
- [62] B.D. Briggs, Y. Li, M.T. Swihart, M.R. Knecht, Reductant and sequence effects on the morphology and catalytic activity of peptide-capped Au nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(16) (2015) 8843-8851.
- [63] G. Wu, A. Santandreu, W. Kellogg, S. Gupta, O. Ogoke, H.G. Zhang, H.L. Wang, L.M. Dai, Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition, *Nano Energy* 29 (2016) 83-110.
- [64] L. Demarconnay, C. Coutanceau, J.M. Leger, Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts - effect of the presence of methanol, *Electrochimica Acta* 49(25) (2004) 4513-4521.
- [65] G.K.H. Wiberg, K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, Investigation of the oxygen reduction activity on silver - a rotating disc electrode study, *Fuel Cells* 10(4) (2010) 575-581.
- [66] G. Wiberg, K. Mayrhofer, M. Arenz, Investigation of the oxygen reduction activity of non-platinum catalysts - a RDE methodology, *ECS Transactions* 19(31) (2009) 37-46.
- [67] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [68] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochimica Acta* 12(3) (1967) 287-297.

- [69] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [70] Y.Z. Lu, Y.C. Wang, W. Chen, Silver nanorods for oxygen reduction: Strong effects of protecting ligand on the electrocatalytic activity, *Journal of Power Sources* 196(6) (2011) 3033-3038.
- [71] C.L. Lee, Y.L. Tsai, C.H. Huang, K.L. Huang, Performance of silver nanocubes based on electrochemical surface area for catalyzing oxygen reduction reaction, *Electrochemistry Communications* 29 (2013) 37-40.
- [72] A. Treshchalov, H. Erikson, L. Puust, S. Tsarenko, R. Saar, A. Vanetsev, K. Tammeveski, I. Sildos, Stabilizer-free silver nanoparticles as efficient catalysts for electrochemical reduction of oxygen, *Journal of Colloid and Interface Science* 491 (2017) 358-366.
- [73] J.M. Linge, H. Erikson, J. Kozlova, J. Aruvali, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited silver catalysts in alkaline solution, *Journal of Solid State Electrochemistry* 22(1) (2018) 81-89.
- [74] J.M. Linge, H. Erikson, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction reaction on electrochemically deposited silver nanoparticles from non-aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 810 (2018) 129-134.
- [75] D. Šepa, M. Vojnović, A. Damjanovic, Oxygen reduction at silver electrodes in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 15(8) (1970) 1355-1366.
- [76] S. Salome, R. Rego, M.C. Oliveira, Development of silver-gas diffusion electrodes for the oxygen reduction reaction by electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics* 143(1) (2013) 109-115.
- [77] R. Vinodh, D. Sangeetha, Carbon supported silver (Ag/C) electrocatalysts for alkaline membrane fuel cells, *Journal of Materials Science* 47(2) (2012) 852-859.
- [78] X.H. Xu, C. Tan, H.J. Liu, F. Wang, Z.L. Li, J.J. Liu, J. Ji, Carbon black supported ultra-high loading silver nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction in alkaline medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 696 (2013) 9-14.
- [79] C.C.M. Neumann, E. Laborda, K. Tschulik, K.R. Ward, R.G. Compton, Performance of silver nanoparticles in the catalysis of the oxygen reduction reaction in neutral media: Efficiency limitation due to hydrogen peroxide escape, *Nano Research* 6(7) (2013) 511-524.
- [80] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60(2) (1938) 309-319.

- [81] S. Maheswari, P. Sridhar, S. Pitchumani, Carbon-Supported Silver as Cathode Electrocatalyst for Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Electrocatalysis* 3(1) (2012) 13-21.
- [82] F.W. Campbell, R.G. Compton, Contrasting underpotential depositions of lead and cadmium on silver macroelectrodes and silver nanoparticle electrode arrays, *International Journal of Electrochemical Science* 5(3) (2010) 407-413.
- [83] J.M. Linge, H. Erikson, M. Merisalu, L. Matisen, M. Kaarik, J. Leis, V. Sammelselg, J. Aruvali, T. Kaljuvee, K. Tammeveski, Oxygen reduction on silver nanoparticles supported on carbide-derived carbons, *Journal of the Electrochemical Society* 165(14) (2018) F1199-F1205.
- [84] J.M. Linge, H. Erikson, A. Sarapuu, M. Merisalu, M. Rahn, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on nitrogen-doped graphene oxide supported silver nanoparticles, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 794 (2017) 197-203.

Tänuavaldus

Täna juhendajaid Kaido Tammeveskit ja Heiki Eriksoni. Skaneeriva elektronmikroskoopia mõõtmiste eest tänan Maido Merisalu. Röntgenfotoelektronspektroskoopia mõõtmiste eest tänan Leonard Matiseni. Skaneeriva läbistuselektronmikroskoopia mõõtmiste eest tänan Mihkel Rähni. Lämmastiku adsorptsiooni analüüsi eest tänan Maike Käärikut. Röntgendifraktsioonanalüüsi eest tänan Jaan Aruväli. Termogravimeetrilise analüüsi eest tänan Tiit Kaljuveed. Lisaks kuuluvad tänud ka Ave Sarapuule, Jaan Leisile ja Väino Sammelseljale.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jonas Mart Linge,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine süsinikalustele sadestatud Ag nanoosakestel,

mille juhendajad on PhD Heiki Erikson ja dotsent Kaido Tammeveski,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Jonas Mart Linge

24.05.2019